

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 5797

ARTICLES PRINCIPAUX
recouvrant en tout la

THÈSE
DE DOCTORAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS
PAR

Jean BOURSON
Docteur 3^e cycle

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : ACTION DES BASES SUR CERTAINS SELS
DE BENZIMIDAZOLIUM.

Soutenue le 28 Juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. PREVOST	<i>Président</i>
MAITTE	{ <i>Examineurs</i>
WAHL	
METZGER	<i>Invité</i>

No d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 5797

ARTICLES PRINCIPAUX
recouvrant en tout la

THÈSE

DE DOCTORAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

Jean BOURSON

Docteur 3^e cycle

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : ACTION DES BASES SUR CERTAINS SELS
DE BENZIMIDAZOLIUM.

Soutenue le 28 Juin 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. PREVOST

Président

MAITTE

WAHL

METZGER

{ *Examineurs*

Invité

ARTICLES PRINCIPAUX
RÉSUMÉ EN TOUT LA

THÈSE

DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

Jean BOURSON

Docteur ès sciences

à Paris

LE GRADÉ DE DOCTEUR EN SCIENCES

EST DÉcerné À M. JEAN BOURSON
DE BOURSONVILLE

Soutenue le 23 Juin 1882 devant la Commission d'Examen

M. PREVOST, Président

M. MAUTE

M. WAHL, Examinateur

M. METZGER, Rapporteur



A MON MAITRE

MONSIEUR HENRI WAHL

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers
en très respectueux hommage.

Le travail a été proposé par Monsieur le Professeur WAHL et a été effectué dans son laboratoire du Conservatoire National des Arts et Métiers.

Que son Excellence veuille bien trouver ici l'expression de sa très haute reconnaissance pour la précieuse attention et les conseils qu'il a prodigués au cours de ses recherches.

Je remercie vivement Monsieur le professeur FÉVOT qui a accepté de présider son jury de thèse.

Monsieur A MA FEMME MATHIE a bien voulu me présenter auprès de la Faculté des Arts et Métiers en témoignage d'affection et de reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et l'honneur qu'il m'a fait en participant à son jury de thèse.

Je suis particulièrement gré à Monsieur le Professeur WATTEL, dont les travaux ont ouvert la voie, d'avoir accepté de se joindre à son jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur BENOÎT, Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers pour les facilités qu'il a bien voulu m'accorder dans cet établissement.

Il m'est agréable, enfin, de me souvenir ici de mes collègues de l'Institut dont l'un d'eux a été préposé et de remercier particulièrement Mademoiselle LE BIEU pour ses conseils avisés.

Les différents travaux que nous avons effectués s'inscrivent dans le cadre général de l'étude des sels de transition de fer :



Ce travail m'a été proposé par Monsieur le Professeur WAHL et a été effectué dans son laboratoire du Conservatoire National des Arts et Métiers.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'expression de ma très profonde reconnaissance pour la bienveillante attention et les conseils éclairés qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Je remercie vivement Monsieur le professeur PREVOST qui a accepté de présider mon jury de thèse.

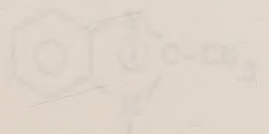
Monsieur le Professeur MAITTE a bien voulu me patronner auprès de la Faculté des Sciences. Je lui exprime ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé dans son laboratoire et l'honneur qu'il me fait en participant à mon jury de thèse.

Je sais particulièrement gré à Monsieur le Professeur METZGER, dont les travaux m'ont souvent montré la voie, d'avoir accepté de se déplacer pour participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur GUERIN, Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers pour les facilités qu'il a bien voulu m'accorder dans cet établissement.

Il m'est agréable, enfin, de me souvenir ici de mes collègues de laboratoire dont l'amitié m'a été précieuse et de remercier particulièrement Mademoiselle LE BRIS pour ses conseils avisés.

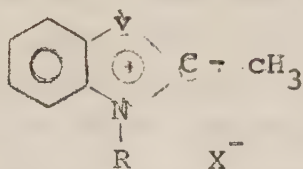
Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur WAHL et Monsieur le Professeur PREVOST pour leur accueil et leur confiance. Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur METZGER pour son accueil et son aide. Je tiens enfin à remercier Mademoiselle LE BRIS pour son accueil et son aide.



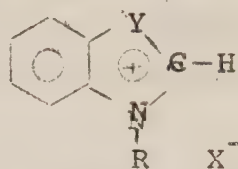
Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Les différents travaux que nous avons effectués s'inscrivent dans le cadre général de l'étude des sels de benzazolium de formule :



1a



1b

où $Y = S, Se, O, N-R, C(CH_3)_2$

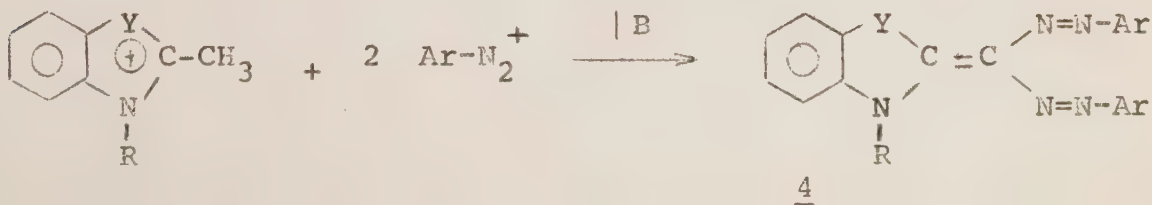
qui est poursuivie au laboratoire de Monsieur le Professeur WAHL depuis une quinzaine d'années.

La grande réactivité de ces sels, anciennement connue et mise à profit notamment dans la préparation de matières colorantes du type cyanine, fut longtemps expliquée par la formation intermédiaire dans les solvants hydroxylés de carbinols 2 que l'on pensait avoir isolés notamment dans la série du benzimidazole.



Mais l'utilisation des méthodes spectroscopiques IR puis RMN prouva d'une façon générale que les composés décrits correspondaient en réalité à la formule 3.

En montrant que les sels de diazonium réagissent sur les sels de benzazolium 1a pour donner des colorants disazoïques 4, H. WAHL et M.T LE BRIS posèrent à nouveau le problème de l'existence d'une forme intermédiaire réactive, commune aux réactions des différents sels 1a avec les agents nucléophiles et basiques.



Dans chacune des séries examinées, l'étude du sel 1b a été menée parallèlement à celle du sel 1a .

Nous avons d'abord étendu aux sels de benzosélénazolium certains résultats relatifs aux sels de benzothiazolium, obtenus au laboratoire par VORSANGER. Ceci nous a permis de nous initier aux conditions d'existence des produits généralement instables rencontrés dans ces séries par action des bases sur le sel quaternaire.

La plus grande partie de notre travail a ensuite consisté à poursuivre ces recherches dans le cas du benzimidazole, moins étudié, et à comparer les résultats obtenus à ceux des autres séries :

L'étude des sels de N-méthyl benzimidazolium a permis de déterminer les conditions et les limites de l'analogie. Elle met en évidence une forte stabilité du cycle.

Pour essayer d'atténuer cette propriété, nous avons envisagé une modification de la substitution. Dans cette optique, nous avons préparé les sels de N-phényl benzimidazolium inconnus jusqu'alors.

L'étude de l'action des bases sur ces nouveaux sels nous a alors permis de préciser les résultats précédents.

Le plan de notre exposé sera donc :

- a) étude de quelques propriétés des sels de N-méthyl benzosélénazolium.
- b) action des bases sur les sels de N-méthyl benzimidazolium.
- c) préparation des sels de N-phényl benzimidazolium.
- d) action des bases sur les sels de N-phényl benzimidazolium.

Préparation de deux cyano-2 benzosélénazolines,

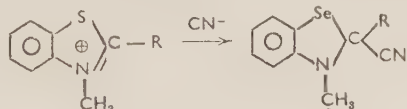
par Jean BOURSON (*).

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie Générale, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)
(Manuscrit reçu le 3.10.66.)

On a montré précédemment (1) que les sels de méthyl-3 et diméthyl-2,3 benzothiazolium sont capables de donner naissance à des cyano-2 benzothiazolines cristallisées.

Il était intéressant de tenter de généraliser cette réaction avec d'autres benzazoles. Alors que les sels d'indolénium et de benzimidazolium n'ont donné jusqu'ici aucun résultat, les sels de benzosélénazolium se comportent comme leurs homologues sulfurés.

L'addition d'une solution aqueuse concentrée et refroidie de cyanure de potassium à une solution concentrée de méthylsulfate de benzosélénazolium, méthylé ou non en position 2 provoque la précipitation d'un composé cristallin très peu soluble dans l'eau. L'analyse donne une composition de cyano-2 benzosélénazoline



D'après les travaux de HANTZSCH et KALB (2) la structure de nitriles analogues correspond à une liaison covalente C—CN. Les premières données recueillies sur nos produits semblent confirmer cette hypothèse.

Les cyano-2 benzosélénazolines sont insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des solvants organiques. Les spectres UV dans le cyclohexane sont ceux de benzosélénazolines. Cependant d'autres résultats obligent à émettre quelques réserves :

La combinaison formée (R = H ou R = Me) se révèle instable et on met en évidence un dégagement d'HCN après quelques minutes quand une solution benzénique est portée à l'ébullition.

L'enregistrement du spectre IR dans le tétrachlorure de carbone ne présente pas de bande CN marquée. Cette anomalie est également signalée par DENES (3) pour les cyano-2 benzothiazolines.

Enfin, en série benzothiazolique (4) comme en série benzosélénazolique, nous n'avons pas réussi jusqu'ici à mettre en évidence par voie chimique le groupement nitrile qui se révèle particulièrement labile.

La cyano-2 diméthyl-2,3 benzosélénazoline se prête aux mêmes réactions que son homologue sulfuré : préparation de cyanines, réactions avec l'acide ou l'anhydride acétique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Cyano-2 méthyl-3 benzosélénazoline.

$C_9H_8N_2Se$, PM = 223, F = 81° (déc.)

Rendement de la préparation à peu près quantitatif en produit brut; cristallisé dans benzène, hexane (1/1): Rdt = 70 %.

Analyse:

	Calc. %	Tr. :
C	48,43	49,43 49,18
H	3,58	3,74 3,88
N	12,55	12,91 12,71
Se	35,42	33,10

Masse Molaire (Osmomètre Mechrolab) benzène M 215,5
acétone M 218,5.

Spectre UV (cyclohexane):

$\lambda_1 = 3\,040\text{ Å}$, $\epsilon = 1,10^3$

2 520 Å épaulement

$\lambda_3 = 2\,250\text{ Å}$, $\epsilon = 9,2 \cdot 10^3$

Spectre RMN CCl_4 $Si(CH_3)_4$

N—CH₃ singulet de surface 3, $\delta = 3,33\text{ ppm}$
C—H, singulet de surface 1, $\delta = 6,40\text{ ppm}$

II. — Cyano-2 diméthyl-2,3 benzosélénazoline.

$C_{10}H_{10}N_2Se$, PM = 237, F = 83° (déc.)

Rendement quantitatif en produit brut; cristallisé dans benzène, hexane (1/1): Rdt = 80 %.

Analyse:

	Calc. %	Tr. :
C	50,63	50,39 50,67
H	4,22	4,57 4,30
N	11,81	11,80
Se	33,33	33,13 32,50

Masse Molaire (Osmomètre Mechrolab), benzène, M = 230,5.
Spectre UV (cyclohexane).

$\lambda_1 = 3\,050\text{ Å}$, $\epsilon = 0,35 \cdot 10^4$.

$\lambda_2 = 2\,630\text{ Å}$, $\epsilon = 0,43 \cdot 10^4$.

$\lambda_3 = 2\,255\text{ Å}$, $\epsilon = 3,06 \cdot 10^4$.

(*) Sous la direction de M. le Professeur WAHL.

Spectre RMN $\text{CCl}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

N — CH_3 , singulet de surface 3, $\delta = 2,98$ ppm
 C — CH_3 , singulet de surface 3, $\delta = 2,20$ ppm

Spectre UV (éthanol). $\lambda = 3\,550 \text{ \AA}$, $\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$ III. — *Acétyl méthylène-2 méthyl-3 benzosélénazoline.* $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ONSe}$, PM = 252, F = 165°.

BIBLIOGRAPHIE.

Analyse:

	Calc. %	Tr. %
C	52,38	52,76 52,61
H	4,36	4,13 4,11
N	5,55	5,74 5,77

- (1) WAHL et VORSANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3359.
- (2) HANTZSCH et KALB, *Ber.*, 1899, 32, 3109.
- (3) DENES, communication privée.
- (4) WAHL et VORSANGER, 36^e Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, 1966.

N° 26. — Études en série benzimidazolique.

II. — Action des bases sur les sels de diméthyl-1,3 benzimidazolium,

par Jean BOURSON (*).

(Conservatoire National des Arts et Métiers.

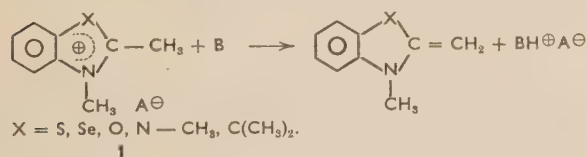
Laboratoire de chimie générale, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 29.7.70.)

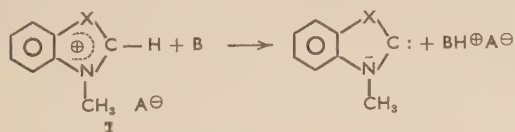
En milieu aqueux, les sels de diméthyl-1,3 et triméthyl-1,2,3 benzimidazolium donnent naissance à des hydroxydes d'ammonium stables.

En milieu anhydre, bien que l'on constate une réactivité très inférieure à celle d'autres séries analogues, on peut provoquer la perte d'une molécule d'hydracide sous l'action des bases fortes et isoler les produits formés.

Bien que les sels d'hétérocycloammonium du type **1** ne réagissent pas tous avec la même facilité, l'arrachement d'un proton par une base conduit, dans tous les cas, à admettre au cours de ces réactions l'existence au moins transitoire d'une base méthylène :



Par analogie, les sels de ce type, non substitués en 2, conduiront à la formation d'un carbène.



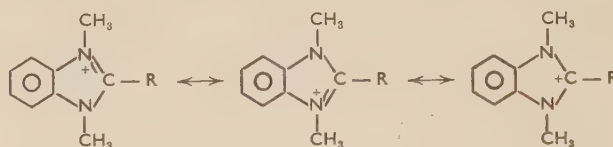
Ces formes intermédiaires ou leurs dérivés sont maintenant bien connues dans de nombreuses séries : sels de benzothiazolium et benzosélénazolium (1, 4), de benzoxazolium (2) etc.

Dans d'autres séries moins réactives où elles n'avaient pu être isolées leur existence était néanmoins admise comme transitoire dans les réactions en milieu basique. C'était, jusque très récemment, le cas pour les sels de diméthyl-1,3 et triméthyl-1,2,3 benzimidazolium.

Le degré de réactivité de ces différents sels est variable et a été lié à la basicité du cycle par BROOKER (3). A l'hétérocycle le plus basique, le benzimidazole, correspond la réactivité la plus faible.

Dans ce cas, la relative inertie du substituant porté par le carbone 2 est mise en évidence, entre autre, par l'absence d'échange dans D₂O. La deutériation est par contre rapide en milieu alcalin.

La symétrie du cycle benzimidazolium justifie ces résultats. Deux des structures de résonance de la molécule sont en effet identiques et contribuent à la forte stabilité du cycle puisque la troisième forme, responsable des réactions d'ouverture, a une probabilité d'existence faible :



Cependant, dans deux publications récentes, les auteurs sont parvenus à étendre au cas du benzimidazole les résultats obtenus pour d'autres hétérocycles dans des réactions d'arrachement du proton par une base en milieu anhydre :

METZGER et coll. (4) ont isolé avec un bon rendement la base méthylène monomère dérivée des sels d'éthyl-1, diméthyl-2,3 benzimidazolium.

Dans le cas des sels du type **2**, TAKAMIZAWA et coll. (5) provoquent l'arrachement du proton par les ions diméthylsulfinyle et isolent avec des rendements faibles des produits d'oxydation du carbène ainsi formé.

Nous exposons ici les résultats que nous avons obtenus

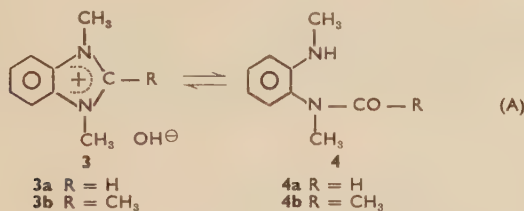
(*) Sous la direction de M. le Professeur Henri WAHL.

dans l'étude de l'action des bases sur les sels de diméthyl-1,3 et triméthyl-1,2,3 benzimidazolium d'une part en solution aqueuse, d'autre part en milieu anhydre.

1. — Étude en milieu aqueux.

L'addition d'une base à la solution aqueuse d'un sel d'hétérocycloammonium provoque selon les conditions, soit l'ouverture de l'hétérocycle, soit la précipitation d'une anhydrobase. C'est le cas des sels de benzothiazolium, benzosélénazolium etc;

Les sels de diméthyl-1,3 benzimidazolium ont un comportement différent. Le spectre UV de la solution n'évolue pas par addition de soude. La forme stable en milieu alcalin est donc ici l'hydroxyde d'ammonium **3** et l'existence de ses solutions aqueuses fortement alcalines a déjà été signalée à plusieurs reprises dans la littérature (6, 7, 8, 9).



La précipitation du produit ouvert isomère **4** n'intervient, à température ordinaire, dans le cas des sels **2**, qu'en présence de soude concentrée. Par contre, les sels de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium sont stables à froid dans la soude 5 N et on doit chauffer pour provoquer l'ouverture du cycle.

En dehors de l'addition d'une quantité stœchiométrique d'une base minérale forte, on peut retenir quatre méthodes de préparation d'une solution de titre connu de l'hydroxyde **3**: deux ont comme point de départ le sel quaternaire et deux le produit d'ouverture.

— L'échange de l'anion du sel quaternaire peut être obtenu soit en présence d'une suspension neutre d'hydroxyde d'argent pour $A^- = I^-$, soit par passage de la solution sur une résine échangeuse d'ions si $A^- = CH_3SO_3^-$.

— La cyclisation de la forme ouverte **4** s'effectue par chauffage soit à sec au-dessus du point de fusion, soit en suspension dans l'eau bidistillée bouillie.

Dans chaque cas, on vérifie la formation quantitative de l'hydroxyde par la spectrophotométrie UV et par la mesure du pH de la solution qui correspond à celui d'une base forte.

Cette solution aqueuse alcaline a une stabilité remarquable soit en fonction du temps, soit même en fonction de la température après un chauffage de 2 h à l'ébullition.

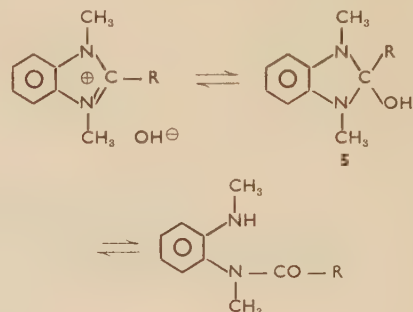
Nous avons alors essayé d'isoler les hydroxydes à l'état solide, ce qui, à notre connaissance, ne semble pas avoir été réalisé jusqu'ici.

L'évaporation brutale des solutions préparées par l'une des méthodes précédentes déplace totalement l'équilibre (A) et on obtient quantitativement l'amide **4**. Par contre une évaporation lente, à partir d'un certain seuil de concentration, permet de maintenir un équilibre métastable entre les deux formes présentes et de recueillir ainsi de petites quantités d'hydroxyde.

Les spectres UV, RMN et IR montrent que les produits obtenus sont des hydroxydes quaternaires purs qui cristallisent comme dans la plupart des cas analogues avec plusieurs molécules d'eau. Par une dessiccation modérée, on arrive à une quantité constante de trois molécules d'eau confirmée par la densité optique du spectre UV et par l'analyse. Des méthodes plus brutales conduisent à la formation de l'amide **4**.

Les hydroxydes solides se redissolvent facilement dans l'eau et le spectre UV des solutions obtenues demeure sensiblement constant. Par contre, le pH mesuré est inférieur à celui attendu et les résultats varient beaucoup en fonction du temps de conservation des produits à l'état solide. On tend vers une valeur inférieure qui correspond à une carbonatation totale du solide. L'analyse, et en particulier la variation du rapport C/N, vérifie cette hypothèse.

Nous avons étudié les hydroxydes solides et leurs solutions pour essayer de mettre en évidence un équilibre éventuel avec une troisième forme tautomère pseudo-basique **5**.



L'existence d'un tel équilibre simultané de trois composants fut d'abord proposée par GADAMER (10) mais n'a jamais été démontré par la suite pour aucun hétérocycle. BEKE (11) a depuis réfuté un tel système qui implique la coexistence de deux équilibres, l'un anionotrope, l'autre cationotrope.

Aucun des essais effectués n'a permis de conclure à un équilibre même faiblement déplacé de **3** avec **5**.

— le spectre IR du solide ne présente pas de bande C—OH tertiaire,

— sur le spectre de RMN, on n'observe pas le déplacement caractéristique des protons benzéniques correspondant à une benzimidazoline,

— en dispersant l'hydroxyde solide dans le cyclohexane, on extrait seulement après un temps très long, des quantités faibles de benzimidazoline,

— la cristallisation des hydroxydes dans les alcools ne modifie pas leurs propriétés chimiques.

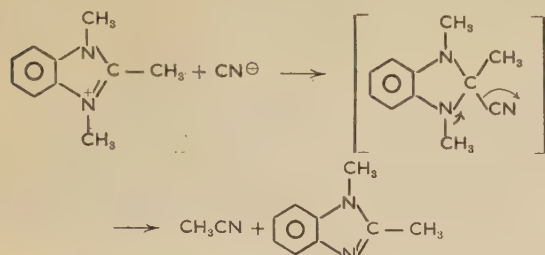
La structure carbinol est le plus souvent désignée (8) comme l'intermédiaire de la réaction d'ouverture de l'hétérocycle. Cependant, dans le cas des sels de diphenyl-1,3 benzimidazolium (12) où la réaction d'ouverture s'effectue lentement en milieu tampon 12 et peut être suivie par spectrophotométrie UV, on n'observe pas la formation d'un tel composé qui devrait présenter une absorption entre 300 et 320 nm par analogie avec des structures voisines. Il en est de même pour d'autres hétérocycles (13). On doit donc conclure qu'une telle structure est extrêmement fugace si elle existe effectivement.

Action d'autres agents nucléophiles.

Alors que par addition de KCN ou NH_4OH à des solutions aqueuses concentrées du sel quaternaire, on précipite dans certaines séries hétérocycliques (14, 15) des composés à caractère covalent, les sels **1** et **2** restent inaltérés.

Nous avons fait réagir KCN en phase dispersée benzène-eau, à 20 °C, pendant un temps très long sur le sel quaternaire **1** ($A^- = CH_3SO_3^-$). On extrait alors avec des rendements très faibles (2 à 6 %) du diméthyl-1,2 benzimidazole. La déméthylation des sels quaternaires de benzimidazolium n'étant habituellement observée qu'aux températures élevées (16), on peut ici supposer la for-

mation intermédiaire d'une pseudo-base labile selon :

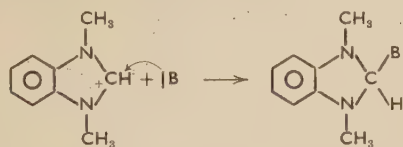


On a pu en effet identifier l'acide acétique correspondant à l'hydrolyse de l'acétonitrile par chromatographie en phase gazeuse de la fraction aqueuse. Des réactions d'élimination du même genre sont décrites par TAKAHASHI et KANO (17) à propos des sels de méthoxy-1 diméthyl-2,3 benzimidazolium.

II. — Étude en milieu anhydre du sel de diméthyl-1,3 benzimidazolium 2.

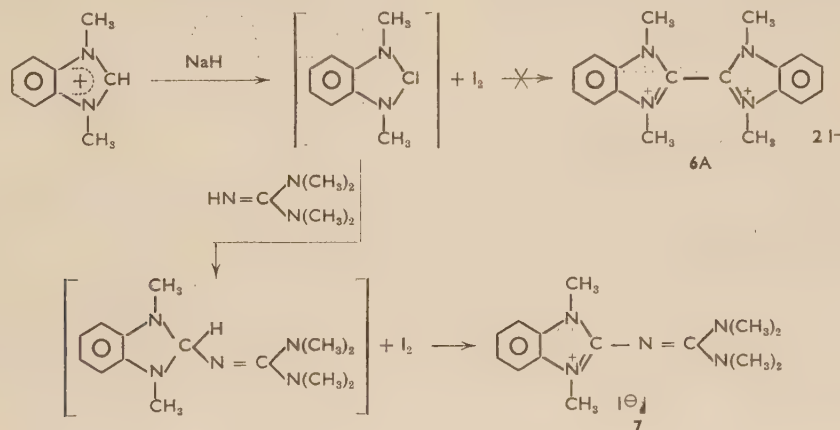
Les réactions susceptibles de se produire sont de deux sortes :

— les réactions d'addition sur le carbone 2 conduisant à des pseudobases selon



Cette réaction ne se produit pas dans cette série, ainsi :

a) en saturant d'ammoniac une suspension benzénique

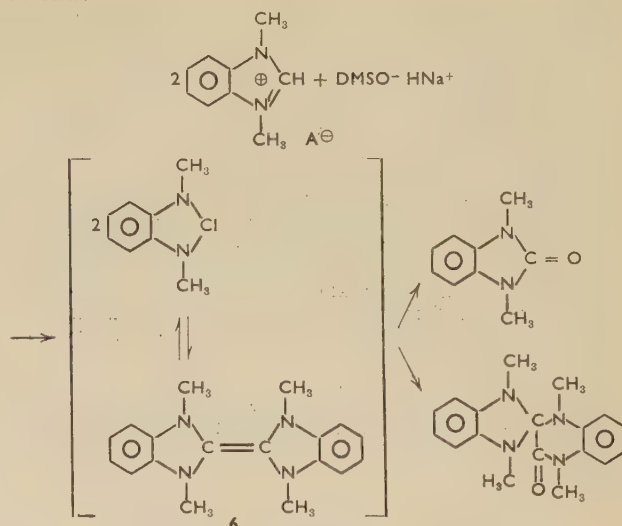


du méthylsulfate de diméthyl-1,3 benzimidazolium, on ne constate qu'une dissolution extrêmement faible du sel quaternaire accompagnée d'une coloration jaune. Traité dans les mêmes conditions, un sel de méthyl-3 benzothiazolium conduit à la formation d'un composé covalent (18),

b) l'éthylate de sodium n'a aucune action sur le sel quaternaire,

— par contre, en présence d'ions hydrure, la réaction d'arrachement est réalisable et TAKAMIZAWA et coll. (5) ont isolé des produits d'oxydation du carbène formé

in situ :



Nous avons repris cette réaction sous azote en utilisant la technique décrite par OWEN (19) pour la préparation de la base méthylène monomère des sels du type 1. En présence d'une quantité suffisante de tétraméthylguanidine, un sel quaternaire à anion chlorure ou méthylsulfate se dissout dans le benzène sec et réagit avec l'hydruide de sodium. Après réaction, les sels minéraux sont filtrés; la solution jaune obtenue n'est stable que sous azote. Pensant avoir préparé le dimère 6, nous avons cherché à l'oxyder par une solution d'iode. On assiste effectivement à une décoloration mais le produit cristallin qui précipite n'est pas le composé attendu 6A, dont nous avions par ailleurs effectué la synthèse par la méthode de EL'rtsov (20). L'étude des propriétés physiques, l'analyse et le spectre de RMN permettent de lui attribuer la structure 7. On peut envisager la suite de réactions suivante :

Cette réaction semble généralisable puisqu'en remplaçant la tétraméthylguanidine par la pipéridine, on obtient un sel quaternaire du même type.

III. — Étude en milieu anhydre du sel de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium 1.

La faible réactivité du groupement CH_3 ne permet pas la préparation de cyanines par les méthodes classiques.

Cependant la triméthine cyanine a pu être préparée par action d'hydrate de chloral (21) et SMITH (22) a décrit des colorants styryliques.

Nous avons étudié l'action de bases antagonistes de force croissante sur différents sels de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium.

La pyridine et la triéthylamine ne provoquent pas d'altération notable du sel quaternaire.

La pipéridine (employée par BROOKER (23) comme catalyseur dans la formation des cyanines), chauffée, sous azote, avec le sel quaternaire dans la pyridine sèche ne réagit que très faiblement avec formation d'une coloration jaune. La solution réactionnelle présente en UV un pic caractéristique mais peu stable pour 352 nm (cyclohexane). Le taux de transformation très faible du sel quaternaire même après un chauffage prolongé ne permet pas de préciser ce résultat.

L'action des hydrures par la technique de TAKAMIZAWA (5) ou par celle de OWEN (19) permet une réaction quantitative d'arrachement du proton mais la base méthylène formée n'a pu être isolée que par le second procédé.

Étude de la base méthylène monomère.

a) Stabilité.

Elle se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant à 58 °C aussitôt après distillation. Facilement oxydable à l'état solide, elle est par contre stable en solution anhydre sous azote. Sa structure a été vérifiée par le spectre de RMN dans C₆D₆ et les résultats obtenus sont comparables à ceux des produits analogues précédemment décrits (4). Le spectre obtenu n'évolue pas à plusieurs jours d'intervalle, ce qui semble exclure toute dimérisation.

En présence de traces d'eau, on observe immédiatement par spectrophotométrie UV une transformation en hydroxyde d'ammonium quaternaire, ce qui va à l'encontre de l'existence éventuelle d'un carbinol.

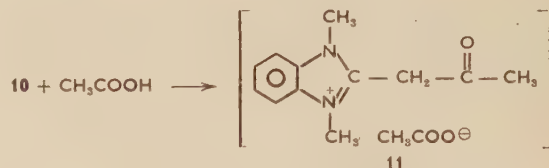
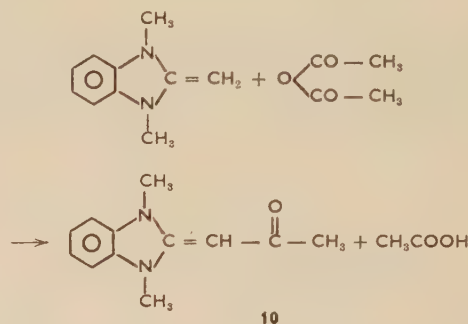
b) Oxydation de la base méthylène.

Cette réaction, étudiée soit directement sur la base méthylène isolée, soit sur sa solution de préparation par la méthode de TAKAMIZAWA (5), donne qualitativement les mêmes résultats: on obtient principalement la benzimidazolone accompagnée d'un mélange de deux cyanines absorbant à 488 et 388 nm en solution alcoolique. La première de ces valeurs correspond à la bande d'absorption caractéristique de la triméthine cyanine préparée selon OGATA (21). Du mélange, seule la seconde cyanine a pu être obtenue pure par séparation chromatographique. D'après la règle de BROOKER (24), il s'agit de la monométhinecyanine 9. C'est ce que confirme l'analyse. Les résultats actuels ne permettent pas de déterminer si la

triméthinecyanine précédente est méso-substituée ou non.

c) Acétylation de la base méthylène.

La formation de l'acétylméthylène-2, diméthyl-1,3 benzimidazoline n'a pu être obtenue directement à partir du sel quaternaire par la méthode générale de BROOKER (25), mais l'action de l'anhydride acétique sur la base méthylène monomère conduit à ce dérivé selon la réaction:

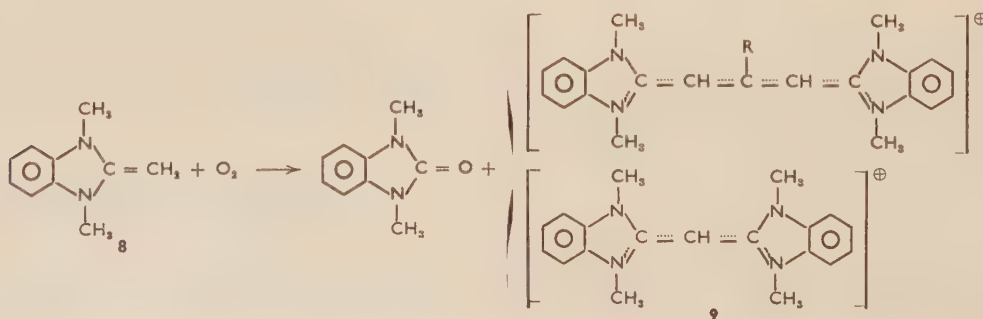


Le rendement est limité par la formation d'acide acétique qui réagit sur le produit final de la réaction. Par une protonation classique (26), il se forme probablement un sel quaternaire 11 qui précipite du milieu réactionnel. La structure proposée résulte du spectre RMN mais le produit n'a pas été jusqu'ici isolé analytiquement pur.

La quaternisation de 10 est par contre obtenue aisément par passage d'acide chlorhydrique gazeux dans la solution benzénique du produit.

IV. — Synthèses de formes intermédiaires.

Dans les essais qui précèdent, nous avons constaté que les sels de benzimidazolium réagissent exclusivement par arrachement d'un proton du substituant porté par le carbone 2 en présence de réactifs antagonistes fortement basiques. Il ne semble pas possible de mettre en évidence les formes pseudo-basiques liées à l'existence

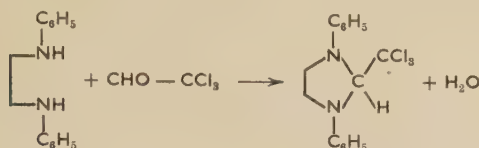


d'une charge positive partielle sur le carbone 2. Nous avons cependant tenté d'en effectuer la synthèse directe par deux voies différentes :

1° Réactions de condensation
de la *N,N'*-diméthyl orthophénylène diamine.

a) Avec le chloral.

Nous avons essayé d'étendre à la série du benzimidazole la réaction suivante de WANZLICK (27).



La benzimidazoline *N,N'*-diméthylée homologue, probablement formée dans la réaction, se décompose facilement et les produits que nous avons identifiés sont la diméthyl-1,3 benzimidazolone résultant de son oxydation et le chlorure de diméthyl-1,3 benzimidazolium consécutif à son hydrolyse.

b) Avec l'orthoformiate d'éthyle.

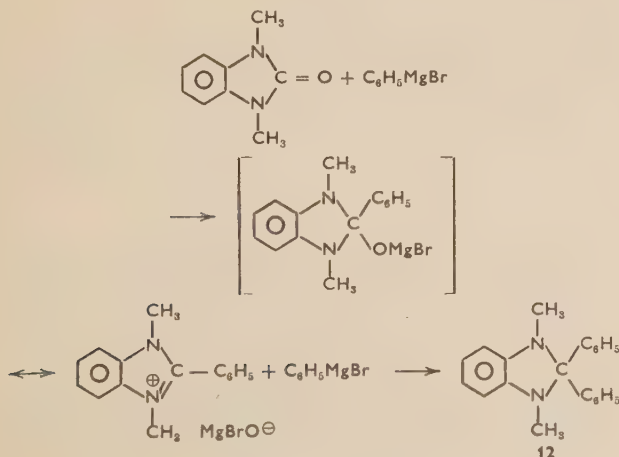
Cette deuxième condensation, tentée par analogie avec une autre synthèse de WANZLICK (28) n'a donné aucun résultat ce qui se justifie par le caractère faiblement basique de l'amine utilisée.

c) Avec le glycolaldéhyde.

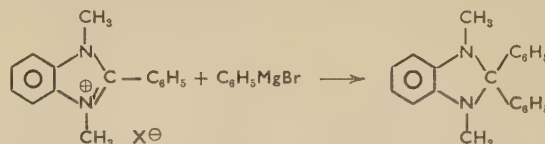
En condensant selon la méthode de TURNER (29) le glycolaldéhyde avec la *NN'*-diméthyl orthophénylène diamine, nous avons également obtenu soit l'hydroxyde **3a**, soit l'acétamide **4a**. Nous avons d'ailleurs montré précédemment que le passage de **4a** à **3a** s'effectue par simple chauffage de la solution aqueuse. Cependant, il ne semble pas possible de mettre en évidence dans les conditions expérimentales utilisées la structure carbinol citée par cet auteur.

2° Réactions de réduction de la benzimidazolone.

Alors qu'il n'a pas été possible de réduire la benzimidazolone soit par l'hydrogène en présence de PdCl_2 , soit par le sodium dans l'alcool, soit par le borohydrure de sodium dans différents solvants, on réalise facilement cette réaction à l'aide des magnésiens. Nous avons pu effectuer avec un bon rendement la synthèse :



On a pu confirmer le schéma proposé ci-dessus en réalisant la séquence



Une réduction similaire des sels de benzothiazolium a déjà été décrite précédemment (30).

Des tentatives de séparation du complexe magnésien n'ont pas permis d'isoler un composé défini.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres UV sont enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Beckmann DK 2. Les spectres de RMN sont établis sur Varian A 60 avec pour référence interne le TMS. Pour la détermination des points de fusion, on a utilisé le banc chauffant de Koffler.

Hydroxyde de diméthyl-1,3 benzimidazolium (**3a**).

27,4 g d'iodeure de diméthyl-1,3 benzimidazolium sont mis en solution dans 750 cm³ d'eau. On introduit progressivement, sous agitation, une suspension neutre, fraîchement préparée, de 0,11 mole de $\text{Ag}(\text{OH})$. Si cette addition est trop rapide, on observe une prise en masse due à la précipitation de la forme ouverte **4a** correspondante. On dilue alors par 100 cm³ d'alcool, ce qui provoque la redissolution de **4a** et sa transformation partielle en benzimidazolone. Après 1 h, la filtration fournit une solution jaune dont on s'assure qu'elle ne contient plus d'ions iodeure. La concentration de la solution s'effectue jusqu'à 250 cm³ à l'évaporateur. On laisse alors longuement décanter pour obtenir une séparation totale des sels d'argent encore présents. On peut accélérer ce processus par exposition de la solution à la lumière UV. L'évaporation du filtrat est ensuite achevée à température ordinaire dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique.

Du solide recueilli, on extrait la forme amide et la benzimidazolone par plusieurs lavages au chloroforme. La fraction insoluble restante est peu importante : 1,7 g. Il s'agit de l'hydroxyde pur, immédiatement soluble dans l'eau avec une réaction alcaline. Une solution 10⁻² M du produit fraîchement préparé présente un pH de 10,40.

Les spectres UV et RMN indiquent qu'il s'agit d'un hydroxyde de benzimidazolium pur, hydraté à trois molécules d'eau comme le confirme l'analyse :

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:

Calc. % :	C 49,49	H 8,20	N 12,84	C/N 4,50
Tr. :	49,48	6,81	12,39	4,65
	49,65	7,10	12,37	4,67

Une étude plus détaillée des propriétés des hydroxydes de benzimidazolium est développée à propos de l'homologue **3b**.

Hydroxyde de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium (**3b**).

Première méthode de préparation.

28,8 g (M/10) d'iodeure de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium sont dissous dans 750 cm³ d'eau. On peut ici ajouter sans précautions un gros excès de $\text{Ag}(\text{OH})$ (préparé à partir de 25,5 g de AgNO_3 dans 250 cm³ d'eau, 15 cm³ de soude 10 N et lavage du précipité jusqu'à neutralité). Le mélange est agité 1 h à froid. On note une variation brutale du pH de la solution aussitôt après l'addition de l'hydroxyde d'argent. La valeur correspondant à la concentration de la base forte en solution est atteinte très rapidement (2 mn).

Sur le filtrat de la préparation, on vérifie ensuite l'absence d'ions iodeure avant d'évaporer selon la technique décrite précédemment. On obtient 13,3 g de résidu sec. Un premier lavage dans 80 cm³ de CHCl_3 laisse 1,8 g d'insoluble qui n'est pas chimiquement pur. Un deuxième lavage fournit 1,3 g d'hydroxyde pur. La faible valeur du rendement est due à une solubilité non négligeable de **3b** dans le chloroforme.

Deuxième méthode de préparation.

2,5 g (1,4 · 10⁻² M) de la forme ouverte acétamide **4b** sont chauffés en suspension dans 250 cm³ d'eau bidistillée bouillie. Après 35 mn,

la dissolution est totale. Par concentration à l'évaporateur, on amène le volume à 65 cm³. La solution est alors 0,21 M et son spectre UV est sensiblement identique à celui d'un sel de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium à cette concentration. Le pH mesuré est voisin de 13.

On évapore ensuite comme précédemment.

Autres méthodes.

En pratique, seules les deux méthodes précédentes ont été utilisées. L'échange de l'anion CH₃SO₄⁻ du sel quaternaire sur résine amberlite IRA-401 est incomplet même après plusieurs passages et on trouve à l'analyse des taux de soufre non négligeables.

Étude du produit solide.

Une solution de 6.10⁻³ M de l'hydroxyde récemment isolé présente un pH de 10,9. Le calcul effectué en supposant la base totalement dissociée, sans tenir compte des facteurs d'activité des ions, fournit une valeur théorique de 11,8.

L'analyse du produit utilisé donne les résultats suivants :

Analyse C₁₀H₁₄ON₂, 3 H₂O :

Calc. % :	C 51,72	H 8,62	N 12,07	C/N 5,0
Tr. :	50,60	7,56	11,70	5,04.

Le produit est séché à poids constant sur H₂SO₄ ; on dissout alors 481 mg dans 50 cm³ d'eau bidistillée bouillie : dans cette opération, on filtre 11,7 mg d'insoluble, composé en majeure partie de forme ouverte 4b. La solution 4,1.10⁻² M a toujours une réaction alcaline mais la valeur mesurée pour le pH est seulement de 8,9 (valeur calculée comme précédemment : 12,6).

Si l'on abandonne à l'air l'hydroxyde solide, les solutions préparées à partir de ce produit présentent alors des pH voisins de 8 ne variant que faiblement en fonction de la concentration, ce qui fait penser que l'anion OH⁻ a été remplacé par un anion HCO₃⁻. Cette substitution provoque alors un effet tampon.

L'analyse des produits confirme la carbonatation des sels 3a et 3b.

— Sel 3a :

Analyse C₁₀H₁₂O₃N₂, 3 H₂O :

Calc. % :	C 45,80	H 6,86	N 10,68	C/N 5,0
Tr. :	45,15	5,14	11,28	4,7.

— Sel 3b :

Analyse C₁₁H₁₄O₃N₂, 3 H₂O :

Calc. % :	C 47,82	H 7,24	N 10,04	C/N 5,5
Tr. :	49,19	6,58	10,09	5,7.

Étude des solutions.

La remarquable stabilité des solutions de préparation de l'hydroxyde a déjà été signalée dans la littérature (loc. cit.). En dehors des modifications apportées par la carbonatation, les redissolutions des hydroxydes solides présentent également un caractère constant de base ammonium.

UV : le spectre UV est identique à celui du sel quaternaire correspondant si l'on tient compte pour le calcul de M de l'hydratation de la molécule.

3a (eau) :

3b (eau) :

$\lambda_1 = 269,5$ nm, $\epsilon_1 = 0,72 \cdot 10^4$.	$\lambda_1 = 269,5$ nm, $\epsilon_1 = 0,95 \cdot 10^4$.
$\lambda_2 = 276,5$ nm, $\epsilon_2 = 0,64 \cdot 10^4$.	$\lambda_2 = 276,5$ nm, $\epsilon_2 = 1,09 \cdot 10^4$.

RMN : il n'y a pas de déplacement des pics par rapport au sel quaternaire de départ ; on note seulement un échange partiel ou total des protons mobiles en fonction de l'alcalinité du milieu.

3a (D₂O) :

1 H (CH) singulet à 9,28 ppm ; 4 H (aromatiques) de 7,5 à 7,9 ppm ; 6 H (N — CH₃) singulet à 4,13 ppm.

3b (D₂O) :

4 H (aromatiques) de 7,4 à 7,8 ppm ; 6 H (N — CH₃) singulet à 4,0 ppm ; 3 H (C — CH₃) singulet à 2,88 ppm.

Les valeurs indiquées pour le sel 3b en UV et en RMN sont très proches ou identiques à celles trouvées dans la littérature (29, 31).

Action de KCN en solution hétérogène sur le sel 1.

5,5 g (M/50) de méthylsulfate de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium sont dissous dans 50 cm³ d'eau avec 2,8 g de KCN (excès de

100 %). On ajoute 100 cm³ de benzène et on maintient sous bonne agitation pendant 8 h. La phase benzénique se colore progressivement en rouge. Après réaction, elle est décantée, lavée, séchée et évaporée.

Le solide jaune recueilli est cristallisé dans le cyclohexane (F = 110). Les spectres UV et RMN et l'analyse permettent d'identifier le diméthyl-1,2 benzimidazole. Le rendement est de 4 % (120 mg). La phase aqueuse restante est acidifiée avec précautions par H₂SO₄ dilué. Le passage en chromatographie gazeuse sur une colonne H₃PO₄ 15 %, diméthylène glycol succinate 3 % permet d'établir la présence dans la phase aqueuse d'acide acétique.

Action de NaH sur le sel 2.

a) En présence de tétraméthyl guanidine.

On sèche sur hydruide de sodium (dispersion à 50 % dans l'huile) un mélange de 70 cm³ de benzène et 30 cm³ de tétraméthyl guanidine. 2,58 g (M/100) de méthylsulfate de diméthyl-1,3 benzimidazolium et 0,72 g de la dispersion de NaH sont introduits dans la solution précédente, décantée après séchage. On agite efficacement, sous azote, la mélange réactionnel pendant 48 h. On démarre la réaction par un chauffage initial : la phase benzénique se colore en jaune.

Après filtration des sels minéraux sous azote, la solution est oxydée par une dissolution de 2 g d'iode dans 60 cm³ de benzène sec. On abandonne 24 h au réfrigérateur. Il se forme un précipité cristallin blanc-jaune qui est séparé de la solution benzénique partiellement décolorée. Le rendement est de 600 mg soit 16 % et n'est que très faiblement amélioré par la concentration de la solution mère. Les sels minéraux éventuellement présents sont éliminés par une reprise dans le méthanol absolu. Le sel obtenu fond à 250 °C.

Analyse C₁₄H₂₂N₅I :

Calc. % :	C 43,41	H 5,68	N 18,08	I 32,81
Tr. :	41,60	5,51	16,86	32,51
	43,00	5,61	17,49	31,62.

Le produit obtenu est très soluble dans les alcools et dans l'eau. Son spectre UV dans ces solvants reste invariant en présence de petites quantités d'acide ou de base minérale.

UV (éthanol 96) :

$\lambda_1 = 294,5$ nm, $\epsilon_1 = 2,35 \cdot 10^4$.

$\lambda_2 = 244,5$ nm, $\epsilon_2 = 2,1 \cdot 10^4$.

RMN (DMSO D 6) :

12 H (N — CH₃) à 3,00 ppm ; 6 H (N — CH₃) à 3,60 ppm ; 4 H (aromatiques) de 7,35 à 7,70 ppm.

b) En présence de pipéridine.

On opère avec les mêmes quantités que précédemment en remplaçant seulement la tétraméthyl guanidine par la pipéridine. L'oxydation finale par l'iode provoque la formation immédiate d'un abondant précipité : 1,5 g qui est cristallisé dans l'eau, puis dans le méthanol absolu. On recueille finalement 200 mg d'un produit cristallisant en aiguilles blanches. F = 250 °C.

Analyse C₁₄H₂₀N₅I :

Calc. % :	C 47,05	H 5,60	N 11,76	I 35,57
Tr. :	46,96	5,59	11,77	35,51

UV (éthanol 96) :

$\lambda_1 = 292$ nm, $\epsilon = 1,68 \cdot 10^4$, épaulement = 285 nm.

RMN (DMSO D 6) :

10 H (pipéridine) à 1,71 et 2,10 ppm ; 6 H (N — CH₃) à 3,81 ppm ; 4 H (aromatiques) de 7,4 à 7,9 ppm.

Action de la pipéridine sur le sel 1.

On chauffe, sous azote, à une température constante de 80 °C, une suspension de 1 g de méthylsulfate de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium dans 25 cm³ de pyridine et 12,5 cm³ de pipéridine. Il se développe progressivement une coloration jaune-brun. Après 2 h, la presque totalité du sel quaternaire non transformé cristallise par refroidissement.

Le spectre UV d'un prélèvement du filtrat, effectué dans le cyclohexane, présente un pic caractéristique à 352 nm qui n'est pas constamment reproductible. L'évaporation de ce filtrat fournit seulement 150 mg de matière cristalline constituée par un mélange de produits. Un temps de chauffage plus long n'améliore pas sensiblement le taux de transformation du sel quaternaire.

Méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline (8).

Le mode opératoire est celui indiqué par OWEN (19) pour des hétérocycles analogues et repris par COMPÈRE [travaux cités dans (4)] pour l'homologue N — C₂H₅ de ce produit: on sèche pendant 48 h, 165 cm³ de benzène et 60 cm³ de tétraméthyl guanidine sur hydrure de sodium. On décante cette solution dans laquelle on introduit 16,2 g de méthylsulfate de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium (0,06 M) et 4,32 g d'une suspension à 50 % dans l'huile de NaH (0,09 M). Le milieu réactionnel est agité énergiquement pendant 48 h en atmosphère d'azote, à la température ambiante. En fin de réaction, les sels minéraux sont filtrés, puis le benzène est chassé sous azote à la pression normale. On distille alors sous 1 mmHg. La tétraméthyl guanidine est d'abord éliminée; on recueille ensuite une huile incolore qui passe à 108-110 °C et cristallise rapidement en aiguilles (F = 57-58 °C). Le rendement en produit distillé est de 5,3 g (50 %).

Le spectre UV est caractérisé dans le cyclohexane par une série de 4 pics d'intensité voisine à 347, 340, 332 et 325 nm. Dans l'acétonitrile humide, on observe un pic unique à 335 nm qui disparaît rapidement avec formation de sel quaternaire.

RMN (C₆D₆):

6 H (N — CH₃) singulet à 2,66 ppm; 2 H (C = CH₂) singulet à 2,91 ppm; 4 H (aromatiques): deux quadruplets symétriques de 6,2 à 6,4 et de 6,7 à 6,9 ppm.

Préparation de la monométhine cyanine 9.

On prépare une solution de 1 g de la suspension de NaH dans 80 cm³ de DMSO par la méthode de COREY (32). Après introduction de 5 g d'iode de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium, on agite 4 h à froid. Le spectre UV de la solution finale, pris dans le cyclohexane est identique à celui enregistré pour la base méthylène monomère dans la préparation précédente. On chauffe alors 24 h à 80 °C en atmosphère d'oxygène sec le filtrat réactionnel qui se colore progressivement en rouge. Après réaction, on élimine le solvant par distillation sous pression réduite, ce qui entraîne une partie des produits de la réaction retrouvés dans le distillat sous forme de sel quaternaire (25 % du sel quaternaire initial).

La résine rouge-brun restante est lavée à chaud par 100 cm³ d'eau puis par 100 cm³ de benzène. Dans ces extractions, on caractérise respectivement le sel quaternaire de départ et la diméthyl-1,3 benzimidazolone.

L'insoluble est dissous à chaud dans 120 cm³ de pyridine. Par refroidissement, on sépare des sels minéraux insolubles. La pyridine est évaporée et le produit obtenu est chauffé 10 mn à l'ébullition dans 100 cm³ de méthanol et 50 cm³ d'eau en présence de 2 g de IK; on cristallise par refroidissement 200 mg d'un colorant jaune-rouge absorbant à 388 nm qui est purifié par deux nouvelles cristallisations dans le méthanol; cristaux ocre-jaune F = 250 °C.

Analyse C₁₉H₂₁N₄I:

Calc. %: C 52,77 H 4,39 N 12,96 I 29,39
Tr. : 52,67 4,96 12,40 28,97.

UV (éthanol 96):

$\lambda_{\max}$ = 388 nm, ϵ = 8,26.10⁴.

Oxydation de la base méthylène.

En oxydant la base méthylène soit par la méthode précédente mais à froid, soit par barbotage d'oxygène dans le produit isolé maintenu à l'état fondu, on trouve en plus des produits précédents une deuxième cyanine absorbant à 488 nm. Elle est, d'après le spectre UV présente en quantité équivalente à la première. Elle est par contre beaucoup moins stable et se trouve décomposée dans l'essai précédent. Du mélange, on peut séparer 9 par chromatographie sur alumine mais le second colorant n'a pu être isolé pur.

Acétylméthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline (10).

2 g de base méthylène distillée, pure (1,25.10⁻² M) sont dissous dans 50 cm³ de benzène sec. On ajoute 1,25 cm³ d'anhydride acétique dans 5 cm³ de benzène. Le mélange se fait avec échauffement et est accompagné d'une précipitation blanche colloïdale. On abandonne 24 h sous azote au réfrigérateur.

Après filtration du solide blanc cristallin qui s'est déposé, la phase benzénique est évaporée à sec. Le produit huileux obtenu est dissous à chaud dans 40 cm³ de pyridine. On sépare par refroidissement un nouveau précipité blanc.

L'acétylméthylène présente dans la phase pyridinique est alors

isolée par évaporation et cristallisée dans 250 cm³ de cyclohexane. On obtient 800 mg d'aiguilles jaunes. F = 133 °C; Rdt = 40 %.

Analyse C₁₂H₁₄ON₂:

Calc. %: C 71,28 H 6,91 O 7,91 N 13,86
Tr. : 70,50 6,96 8,58 13,85.

UV (éthanol 96): $\lambda_{\max}$ = 346 nm, ϵ = 3,1.10⁴.

(Cyclohexane): $\lambda_{\max}$ = 352 nm, ϵ = 4,1.10⁴.

IR:

La bande C = O se trouve située à une longueur d'onde λ = 1 600 cm⁻¹ qui s'explique par la conjugaison existant dans la molécule. Cette valeur est voisine de celles indiquées pour des composés de même structure par HUNIC (26).

RMN (C₆D₆):

3 H (C — CH₃) singulet à 2,35 ppm; 6 H (N — CH₃) singulet à 3,05 ppm; 1 H (C = CH) singulet à 4,51 ppm; 4 H (aromatiques): deux quadruplets symétriques de 6,3 à 6,6 et de 6,7 à 7 ppm.

Les précipités cristallins obtenus dans le cours de la séparation sont rassemblés puisqu'ils présentent les mêmes solubilités, un même spectre UV avec une absorption maxima dans la région caractéristique des sels de benzimidazolium ($\lambda_{\max}$ = 275 nm) et fondent tous les deux au-dessus de 250 °C.

Le spectre RMN dans la pyridine deutériée permet d'envisager la structure 11.

6 H (CO — CH₃) singulet à 2,50 ppm; 6 H (N — CH₃) singulet à 3,70 ppm; 2 H (CH₂) singulet à 4,80 ppm; 4 H (aromatiques) multiplet de 7,35 à 7,70 ppm.

Dans D₂O, on constate un échange total des protons méthyléniques.

Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à isoler ce produit analytiquement pur en raison de sa très grande solubilité qui interdit la précipitation de l'iode ou du perchlorate.

Un doute subsiste sur l'identité exacte de ce produit qui ne régénère pas la base 10 en milieu alcalin et une étude plus approfondie est en cours.

On isole par contre un sel quaternaire défini, par passage d'acide chlorhydrique gazeux dans la solution alcoolique de la base 10. Le spectre UV présente, en solution alcoolique, les bandes caractéristiques du cation diméthyl-1,3 benzimidazolium avec un léger décalage par rapport à ce dernier ($\lambda_{\max}$ = 272 et 279 nm). La protonation est réversible puisque par alcalinisation de la solution, on revient au spectre de la base 10.

Analyse C₁₂H₁₅N₂OCl (11 avec X⁻ = Cl⁻):

Calc. %: C 60,04 H 6,29 N 12,16 O 6,70 Cl 14,84
Tr. : 60,07 6,25 11,80 7,08 14,58.

RMN (DMSO D 6):

3 H (CO — CH₃) singulet à 2,57 ppm; 6 H (N — CH₃) singulet à 4,00 ppm; 2 H (CH₂) singulet à 5,00 ppm; 4 H (aromatiques) multiplet de 7,6 à 8,1 ppm.

Action du chloral sur la N,N'-diméthyl orthophénylène diamine.

2,2 g de N,N'-diméthyl orthophénylène diamine (M/60) sont introduits dans 20 cm³ d'acide acétique pur en présence de 15 g d'hydrate de chloral. On abandonne trois jours à froid le mélange qui se colore progressivement en violet. Après élimination à l'évaporateur rotatif de l'acide acétique et du chloral encore présents, il reste une huile rouge violette qui n'est que très faiblement soluble dans l'acétone.

Une reprise éther-eau permet de séparer dans la phase éther de la diméthyl-1,3 benzimidazolone. La phase aqueuse neutre est évaporée. On obtient 1,55 g d'un produit solide identifié par l'analyse, les spectres UV et RMN comme étant le chlorure de diméthyl-1,3 benzimidazolium.

Diphényl-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline (12).

Dans un ballon à trois tubulures, on introduit 3,2 g de magnésium et 20 cm³ d'éther puis on fait tomber lentement, sous bonne agitation, une solution anhydre de 36 g de bromobenzène dans 50 cm³ d'éther: on prépare ainsi en quelques heures une solution limpide de C₆H₅MgBr 0,13 M.

3,6 g (0,022 M) de diméthyl-1,3 benzimidazolone sont ajoutés sans solvant et le milieu réactionnel est chauffé au moyen d'un dispositif électrique. La benzimidazolone se dissout rapidement mais ne semble pas transformée irréversiblement comme le montre le spectre UV d'un prélèvement effectué dans l'alcool.

On distille l'éther et on ajoute 40 cm³ de bromobenzène sec. Le milieu réactionnel est alors chauffé 8 h sous bonne agitation.

L'hydrolyse est effectuée au moyen d'une solution de 15 g de NH_4Cl dans 200 cm^3 d'eau. La filtration du milieu hétérogène résultant permet de recueillir un produit cristallin blanc qui est lavé dans l'alcool : 3,4 g. $F = 228^\circ\text{C}$.

La solution alcoolique de lavage est jointe à la phase organique. Après concentration, on recueille 2 g de ce même produit ($F = 228^\circ\text{C}$). On constate par spectrophotométrie UV, la disparition totale de la benzimidazolone dans cette phase.

La phase aqueuse contient le sel quaternaire de diméthyl-1,3 phényl-2 benzimidazolium pur identifié par le spectre UV et après transformation en iodure par l'analyse; poids recueilli : 0,45 g (6 %).

On a obtenu au total 6,4 g de benzimidazoline, soit 85 %. Après cristallisation dans un volume important d'alcool, le produit fond à 231°C .

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$:

Calc. % : C 84,00 H 6,66 N 9,33
Tr. : 83,75 6,99 9,08.

UV (éthanol 96) :

$\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$, $\epsilon = 0,32 \cdot 10^4$.

RMN (CCl_4) :

10 H (aromatiques) singulet à 7,31 ppm; 4 H (aromatiques) : deux quadruplets symétriques de 5,9 à 6,2 et de 6,3 à 6,6 ppm; 6 H (N— CH_3) singulet à 2,53 ppm.

Deuxième méthode de préparation.

On prépare 0,01 M de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (par 2 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ dans 15 cm^3 d'éther et 0,25 g de magnésium) que l'on fait réagir avec 2,47 g de chlorure de diméthyl-1,3 phényl-2 benzimidazolium après distillation de l'éther et addition de 10 cm^3 de bromobenzène sec. Après 3 h de réaction à 80°C et hydrolyse on recueille 70 mg (2,5 %) du produit 12 précédent.

Le sel quaternaire non transformé est récupéré dans la phase aqueuse sous forme d'iodure.

Le rendement très faible peut, comme précédemment être amélioré par l'utilisation d'un excès important de magnésien.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2857 et 2868; — J. J. VORSANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 119.
- (2) L. OLIVEROS et H. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 345.

- (3) L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE et R. H. SPRAGUE, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 1087.
- (4) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 3156.
- (5) A. TAKAMIZAWA, K. HIRAI, Y. HAMASHIMA et H. SATO, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1969, **17**, 2462.
- (6) C. K. TINKLER, *J. chem. Soc.*, 1912, **101**, 1245.
- (7) C. W. SMITH, R. S. RASMUSSEN et S. A. BALLARD, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1082.
- (8) Kh. MORGAN, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 1175; *ibid.*, 1969, **25**, 915.
- (9) PORAY-KOCHITS et MOURAVITCH, *J. gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1956, **26**, 1543.
- (10) J. GADAMER, *Arch. Pharm.*, 1905, **243**, 12; *Ibid.*, 1908, **246**, 89.
- (11) D. BEKE, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York and London, 1963, volume 1, p. 167.
- (12) J. BOURSON, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 1867.
- (13) H. LARIVE et R. DENNILAULER, *Chimia (Suisse)*, 1961, **15**, 117.
- (14) H. WAHL et J. J. VORSANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3359.
- (15) J. BOURSON, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 4028.
- (16) K. HOFFMANN, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Interscience Publishers Inc. New-York, 1953, part. 1, p. 280.
- (17) S. TAKAHASHI et H. KANO, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1966, **14**, 375.
- (18) J. J. VORSANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 971.
- (19) J. R. OWEN, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2709.
- (20) A. V. EL'TSOV, Kh. L. MURAVICH-ALEKSANDR et L. M. ROITSHEIN, *Zh. org. Khim.*, 1967, **3**, 205.
- (21) T. OGATA, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1933, **9**, 602.
- (22) J. L. B. SMITH, *J. chem. Soc.*, 1923, **123**, 2288.
- (23) L. G. S. BROOKER, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 1875.
- (24) L. G. S. BROOKER, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3203.
- (25) L. G. S. BROOKER et F. L. WHITE, U.S. Patent 2.112.139, 1938.
- (26) S. HUNIG et H. HOCH, *Preparative Organic Chemistry*, avril 1970, **14**, (3).
- (27) H. W. WANZLICK et E. SCHIKORA, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 2389.
- (28) H. W. WANZLICK et E. SCHIKORA, *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 493.
- (29) A. B. TURNER et H. C. S. WOOD, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 5270.
- (30) J. METZGER, H. LARIVE, E. J. VINCENT et R. DENNILAULER, *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 944.
- (31) Y. MARONI-BARNAUD, H. WAHL et P. MARONI, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 1741.
- (32) E. J. COREY, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 866.

N° 321. — Études en série benzimidazolique.

I. — Synthèse et oxydo-réduction des sels de diphényl-1,3 benzimidazolium,

par Jean BOURSON (*).

*(Conservatoire National des arts et métiers, Laboratoire de chimie générale,
292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)*

(Manuscrit reçu le 24.11.69.)

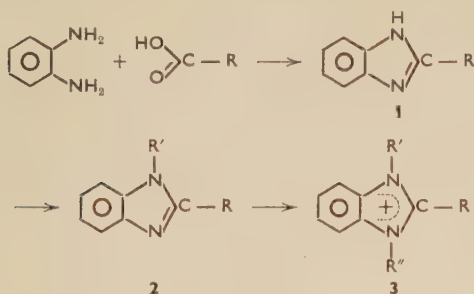
Les sels quaternaires de diphényl-1,3, benzimidazolium, diphényl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium, triphényl-1,2,3 benzimidazolium ont été préparés à partir de la N,N'-diphényl orthophénylènediamine. Leur comportement et celui de leurs dérivés d'oxydo-réduction est étudié par comparaison avec les homologues de la série N-méthylée.

En vue d'étudier la stabilité du cycle benzimidazolium en fonction des substituants et compte tenu des résultats obtenus par WANZLICK et ses collaborateurs (1) pour les

sels de diphényl-1,3 imidazolinium, nous avons réalisé la synthèse de sels de N,N'-diphényl benzimidazolium (**3**, R' = R'' = C₆H₅). Alors que la préparation des sels quaternaires s'effectue généralement (2) par alcoylation puis quaternisation d'un benzimidazole, lui-même obtenu

(*) Sous la direction de M. le Professeur Henri WAHL.

avec l'acide organique approprié agissant sur l'orthophénylènediamine :

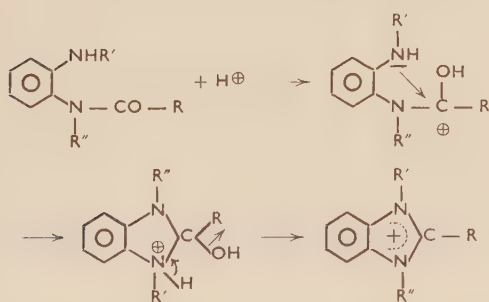
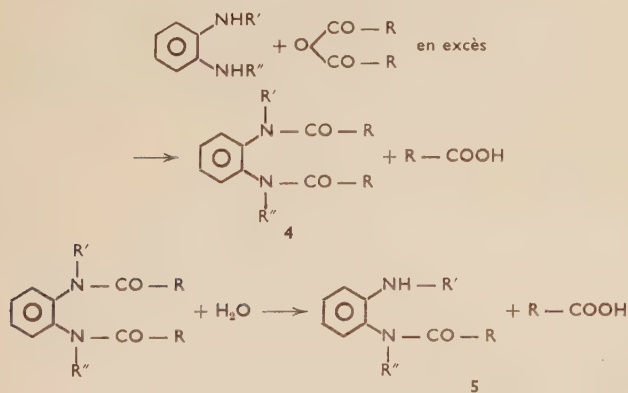


la quaternisation directe de la base **2** (R' = C₆H₅) pour réaliser **3** (R' = R'' = C₆H₅) n'est pas possible et on doit envisager ici d'introduire les substituants sur l'azote avant la cyclisation, c'est-à-dire d'utiliser la N,N'-diphényl orthophénylènediamine comme matière première.

Les orthophénylènediamines sont transformées en sels de benzimidazolium par condensation, soit avec les acides organiques ou leurs dérivés, soit avec les aldéhydes correspondants.

A. — Condensation avec les acides organiques ou leurs anhydrides.

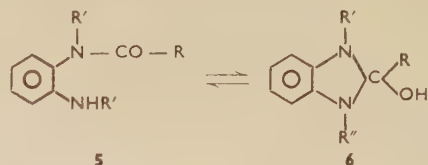
Cette réaction, commune à tous les sels de benzimidazolium, mène, si on l'effectue en milieu anhydre, aux diamides **4** qui, comme RØDER et DAY (3) l'ont montré, ne peuvent pas conduire directement aux sels quaternaires. Il faut soit les chauffer au-dessus de leur point de fusion, soit les hydrolyser par l'eau ou par un acide en monoamide **5**.



Le mécanisme de la cyclisation de **5** a été établi pour R' = R'' = H par les travaux de RØDER et DAY (3).

La condensation de l'acide et de l'amine en milieu aqueux conduit directement au monoamide **5**; ce composé étant encore obtenu par l'action des ions OH⁻ sur le sel de

benzimidazolium correspondant (**5**) a, de ce fait, été longtemps (**2**, **4**) désigné comme étant la pseudo-base tautomère **6**.



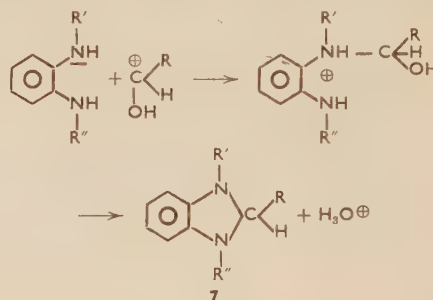
Nous avons isolé les produits correspondants pour R' = R'' = C₆H₅ et vérifié, comme SMITH, RASMUSSEN et BALLARD (5) l'ont démontré pour les homologues N-diméthylés (**5**, R' = R'' = CH₃), que leur structure est celle des amides ci-dessus à l'état solide ou en solution dans des solvants tels que le chloroforme ou l'acétone.

Cette méthode nous a fourni les sels quaternaires avec des rendements de 60 à 70 %.

B. — Condensation avec les aldéhydes.

La condensation de l'orthophénylènediamine ou de ses dérivés N, N'-disubstitués avec les aldéhydes conduit aux benzimidazolines **7** (6).

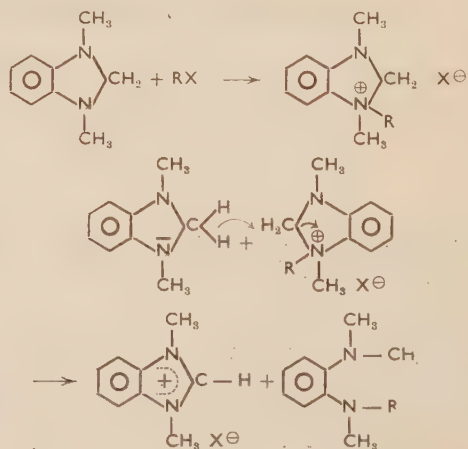
Si le formaldéhyde et le benzaldéhyde donnent une réaction aisée, avec les autres aldéhydes la réaction est plus difficile et doit être catalysée par les acides forts (7).



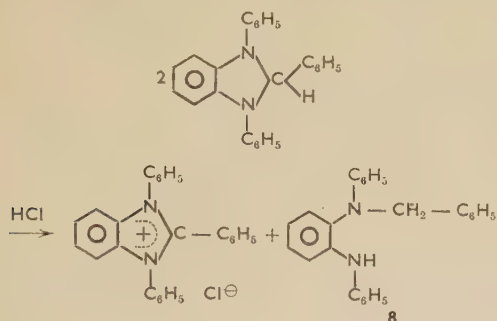
La benzimidazoline peut alors conduire au sel quaternaire :

- soit par oxydation (9);
- soit sous l'action d'un halogénure d'alcoyle ou d'aryle (7, 8).

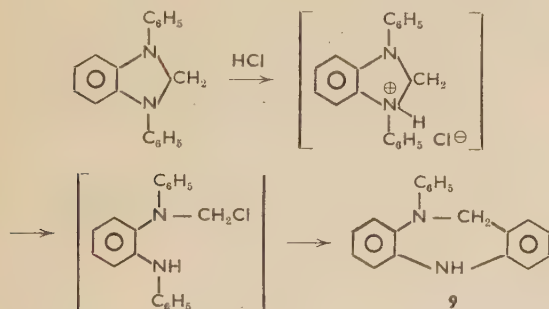
Dans ce dernier cas, EL'TSOV et MURAVITCH-ALEXSANDR (7) ont mis en évidence pour R' = R'' = CH₃ la migration intermoléculaire d'un ion hydruide selon :



En série N,N'-diphénylée, nous n'avons pas observé cette réaction avec les agents d'alcoylation habituels, mais la triphényl-1,2,3 benzimidazoline subit sous l'action de HCl une dismutation analogue conduisant au sel d'onium attendu accompagné de la N,N'-diphényl, N-benzyl orthophénylènediamine.

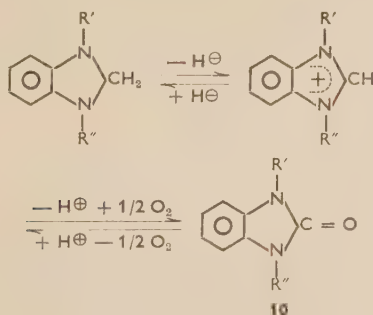


Dans les mêmes conditions, la diphényl-1,3 benzimidazoline donne naissance au sel quaternaire et à un composé $C_{19}H_{16}N_2$ identifié comme étant la dihydro-5,11 phényl-10 dibenzo (b, e) 5H-diazépine-1,4 d'après le spectre RMN et le spectre de masse.



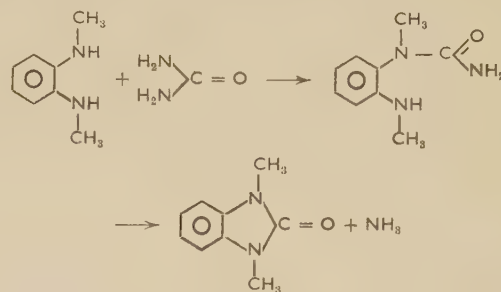
C. — Oxydation des sels quaternaires.

L'oxydation des sels de diméthyl-1,3 benzimidazolium par le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée (11) ou celle de la diméthyl-1,3 benzimidazoline au-dessus de son point de fusion par l'oxygène de l'air (7) conduisent à la diméthyl benzimidazolone.



Nous n'avons pu observer ces réactions dans la série considérée ($R' = R'' = C_6H_5$). Dans le premier cas, le sel quaternaire est inaltéré alors que dans le deuxième cas l'oxydation conduit à la forme ouverte. Par contre, nous avons préparé par synthèse directe la diphényl-1,3 benzimidazolone en condensant la N,N'-diphényl orthophé-

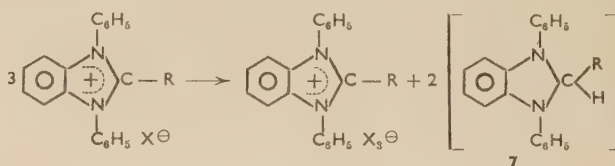
nylènediamine avec l'urée ou le phosgène. Les travaux de PELLIZARRI (10) sur la diméthyl-1,3 benzimidazolone ont montré que la réaction s'effectue selon :



Formation de persels :

Les sels de benzimidazolium forment facilement des persels. Ceux-ci ont été obtenus depuis longtemps par l'emploi d'un excès d'halogénure d'alcoyle dans la quaternisation (12).

Nous les avons obtenus ici par une véritable réaction de dismutation quantitative du sel quaternaire soumis à un reflux prolongé dans l'acide acétique ($R = H$ ou $R = CH_3$)



La partie réduite du système est la benzimidazoline 7. Celle-ci n'a pas été caractérisée directement car elle se réoxyde instantanément à l'air en sel d'ammonium. Le processus de la réaction est confirmé par les essais suivants :

— La benzimidazoline 7 préparée et isolée par ailleurs régénère dans les mêmes conditions le sel quaternaire.

— La réaction d'oxydo-réduction n'a plus lieu si l'on se place en atmosphère inerte.

On établit la nature du persel obtenu par spectrophotométrie UV en compensant dans la cuve de référence l'absorption due à l'ion X_3^- : on obtient alors un spectre identique à celui du sel quaternaire. Sur le spectre RMN on n'observe aucun déplacement des pics par rapport au sel quaternaire.

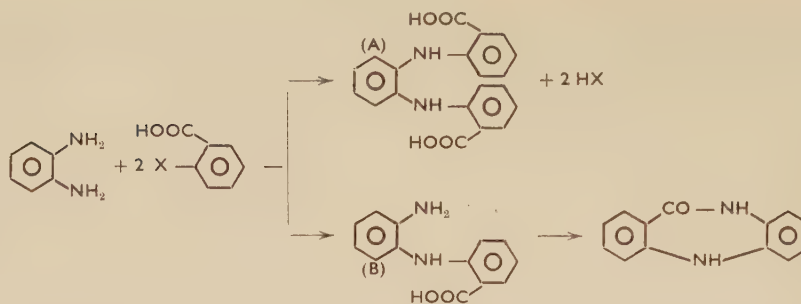
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres UV sont enregistrés dans l'éthanol 95 % au moyen d'un spectrophotomètre Beckmann DK 2. Les spectres IR sont effectués par pastillage dans KBr sur appareil Perkin-Elmer 137 G. Les spectres de RMN sont établis sur Varian A 60 avec pour référence interne le TMS.

Pour la détermination des points de fusion, on a utilisé le banc chauffant de Koffler ou le système Mettler quand ils sont supérieurs à 250°.

N,N'-Di-(carboxy-2' phényl) orthophénylènediamine (A).

CLEMO, PERKIN et ROBINSON (13) préparent ce composé par action de l'acide orthochlorobenzoïque sur l'orthophénylènediamine. Deux réactions sont susceptibles de se produire en fonction principalement de la température :



En opérant dans les conditions indiquées, nous avons obtenu un mélange de (A) et (B) fortement teinté de bleu par l'altération du produit (B).

Nous avons alors modifié la méthode en tenant compte des remarques formulées par les auteurs précédents sur la formation du produit (B) et d'une étude générale effectuée sur ce genre de réaction par ULLMANN (14).

Ceci nous a conduit à opérer comme suit :

Dans 50 cm³ de diméthylaniline, on dissout 30 g d'acide ortho-bromobenzoïque (0,15 M), 8,1 g d'orthophénylènediamine, puis on ajoute 20,7 g de carbonate de potassium et 10 mg de poudre de cuivre. Le mélange est chauffé sous agitation 1 h à 120°, puis 1 h à 160° en atmosphère inerte. Après refroidissement, on dissout la masse réactionnelle dans 150 cm³ d'une solution saturée de carbonate de sodium; on filtre si nécessaire. Le diacide est ensuite libéré en versant lentement le filtrat alcalin dans un excès d'acide chlorhydrique 4 N (250 cm³). Le solide recueilli est lavé plusieurs fois avec de l'eau bouillante qui dissout les produits de départ non combinés. On sèche et on extrait par agitation dans 500 cm³ d'éther. Le solvant est évaporé et on fait cristalliser le résidu jaune-brun dans l'acide acétique. La cristallisation est lente (24 h) mais permet d'obtenir 14,5 g d'aiguilles jaunes fondant à 255°. CLEMO et coll. (13) indiquent 258°.

UV :

$\lambda_1 = 346 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 1,26 \cdot 10^4$,
 $\lambda_2 = 295 \text{ nm}$, $\varepsilon_2 = 1,98 \cdot 10^4$,
 $\lambda_3 = 270 \text{ nm}$, $\varepsilon_3 = 1,42 \cdot 10^4$.

N,N'-diphényl orthophénylènediamine.

Le diacide précédent est décarboxylé par chauffage sous 2 mmHg à 240°. On distille ensuite la diphénylorthophénylènediamine : Eb₂ = 255-260°.

Le solide jaune est cristallisé dans l'alcool méthylique; aiguilles jaune-pâle (F = 109°) ou dans l'hexane; paillettes blanches (F = 109°).

Dichlorhydrate : (HCl gaz. dans l'éther), F_{inst} = 130°.

Analyse C₁₈H₁₆N₂ : Calc. % : C 83,08 H 6,15 N 10,77
 Tr. : 82,53 6,31 10,98.

UV :

$\lambda_1 = 291 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 2,76 \cdot 10^4$,
 $\lambda_2 = 268 \text{ nm}$, $\varepsilon_2 = 1,90 \cdot 10^4$,
 $\lambda_3 = 239 \text{ nm}$, $\varepsilon_3 = 1,62 \cdot 10^4$.

IR : bande N—H à 3 310 cm⁻¹.

Diphényl-1,3 benzimidazoline (7, R' = R'' = C₆H₅).

Nous l'avons préparée par condensation de la diamine précédente avec le formaldéhyde en nous inspirant de la technique utilisée par JAENICKE et BRODE (8) pour la diphényl-1,3 imidazolidine. On obtient, avec un rendement quantitatif, un produit recristallisé en paillettes brillantes dans benzène-hexane (1 : 1) : F = 178°.

Analyse C₁₉H₁₆N₂ : Calc. % : C 83,82 H 5,88 N 10,30
 Tr. : 83,87 6,10 10,07.

UV :

$\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2,54 \cdot 10^4$.

RMN (CDCl₃) :

2 H (CH₂) singulet à 5,66 ppm, 14 H (aromatiques) de 6,70 à 8,50 ppm (8).

CLARK-LEWIS (8) indique le signal CH₂ à 5,77 ppm pour le spectre dans CCl₄ de la diméthyl-1,3 benzimidazoline.

Triphényl-1,2,3 benzimidazoline (7, R = R' = R'' = C₆H₅).

Par chauffage de quantités équimoléculaires de *N,N'*-diphényl orthophénylènediamine (10 g) et de benzaldéhyde (4,1 g) à 140°, sous azote, pendant 4 h, on obtient une huile incolore qui se prend en masse au refroidissement. On la dissout totalement par chauffage dans 260 cm³ d'éthanol. De cette solution diluée, seul le produit final précipite par refroidissement en aiguilles blanches. Rdt = 64 % (8,6 g); F = 115°.

Analyse C₂₅H₂₀N₂ : Calc. % : C 86,20 H 5,74 N 8,04
 Tr. : 85,89 6,28 7,81.

UV :

$\lambda_1 = 313 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 0,65 \cdot 10^4$,
 $\lambda_2 = 233 \text{ nm}$, $\varepsilon_2 = 0,80 \cdot 10^4$.

RMN (DMSO-D 6) :

1 H (CH) singulet à 3,43 ppm, 19 H (aromatiques) de 7,60 à 8,20 ppm.

Sels quaternaires de diphényl-1,3 benzimidazolium (3, R = H, R' = R'' = C₆H₅).

a) Première méthode.

La *N,N'*-diphényl orthophénylènediamine est chauffée 4 h à 140° avec cinq fois son poids d'acide formique. On vérifie la fin de réaction quand l'addition d'eau ne provoque plus aucune précipitation.

Isolément du chlorure.

La solution formique est diluée par un excès d'acide chlorhydrique 2 N et évaporée à sec. On sèche encore sur potasse et on broie la masse solide dans l'acétone sèche. Le sel quaternaire, ainsi obtenu quantitativement, est très soluble dans l'eau et les alcools. Il cristallise difficilement dans le mélange alcool-éther.

Obtention de l'iode.

La solution formique est diluée par un volume égal d'eau et on ajoute une solution aqueuse saturée d'iode de potassium en léger excès. Le précipité jaune recueilli est cristallisé dans pyridine-eau (1 : 4). Le rendement est de 65 % en produit cristallisé. L'iode est très peu soluble dans l'eau (5.10⁻⁴ mole/l) et il se présente sous la forme de fines aiguilles incolores fondant au-dessus de 300°.

Analyse C₁₉H₁₅N₂I :

Calc. % : C 57,28 H 3,76 N 7,03 I 31,93
 Tr. : 57,06 3,91 7,02 31,94.

UV :

$\lambda_{1\text{max}} = 276,5 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 1,46 \cdot 10^4$,
 $\lambda_{2\text{max}} = 270 \text{ nm}$, $\varepsilon_2 = 1,59 \cdot 10^4$.

RMN (DMSO-D 6) :

1 H (CH) singulet à 10,5 ppm, 14 H (aromatiques) de 7,5 à 8 ppm.

b) Deuxième méthode.

3 g de diphényl-1,3 benzimidazoline sont dissous dans 300 cm³ de benzène. On fait passer HCl gazeux 15 mn et on abandonne 18 h le filtrat réactionnel. Après évaporation à sec et reprise du filtrat par 50 cm³ d'eau, on filtre 3,3 g d'insoluble. L'addition de 1 K au filtrat aqueux provoque la précipitation de 0,7 g d'iode de diphényl-1,3 benzimidazolium.

Dihydro-5,11, phényl-10, dibenzo (b,e) 5 H-diazépine-1,4 (9).

Le composé insoluble dans l'eau, isolé dans la réaction précédente, est cristallisé dans 10 cm³ de benzène et 40 cm³ d'hexane. On

obtient des aiguilles jaune-pâle fondant à 117° (1,5 g). On le recrystallise plusieurs fois dans des mélanges cyclohexane-hexane (l'hexane précipitant les impuretés) jusqu'à l'obtention d'un produit incolore.

Analyse $C_{18}H_{16}N_2$: Calc. %: C 83,82 H 5,88 N 10,30
Tr. : 83,46 5,98 10,48.

UV:

$\lambda_{1\max} = 298 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1,63 \cdot 10^4$.

$\lambda_{2\max} = 269 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 2,28 \cdot 10^4$.

IR:

Bande N—H à $3\,330 \text{ cm}^{-1}$, bande N—R à $2\,860 \text{ cm}^{-1}$.

RMN (acétone-D 6):

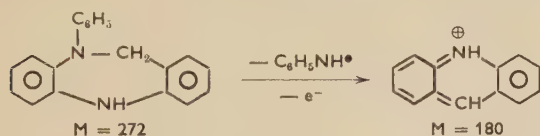
1 H (NH) singulet à 2,80 ppm, 2 H (CH_2) singulet à 4,77 ppm, 14 H (aromatiques) de 6,50 à 7,35 ppm.

Spectre de masse:

M/e	89	128	134	136	166	167
Int. rel.	5,9	6,9	6,2	8,8	13,5	13,5

M/e	179	180	181	193	194	195
Int. rel.	11,6	80,2	17,5	6,9	5,9	14,9

M/e	256	257	269	271	272 (P)	273 (P + 1)
Int. rel.	4,8	5,3	7,6	55,6	100	21,4



Le chlorhydrate n'a pu être préparé par la méthode de HANZE (15). On peut, par contre, l'isoler en faisant barboter HCl gazeux dans une solution étherée anhydre de la diazépine.

Analyse $C_{19}H_{17}N_2Cl$:

Calc. %: C 73,90 H 5,51 N 9,07 Cl 11,51
Tr. : 72,97 5,58 9,00 11,97.

N,N'-diphényl *N*-formamido orthophénylènediamine
(5, R = H, R' = R'' = C_6H_5).

Par addition de soude diluée à une solution aqueuse du sel quaternaire, on obtient un précipité blanc qui devient rapidement huileux. On extrait à l'éther, lave puis sèche cette solution qui par évaporation donne une huile cristallisable dans des solutions diluées d'alcool 50 %. $F_{\text{inst}} = 98^\circ$.

L'ouverture lente du sel quaternaire s'effectue également de façon quantitative en milieu tampon 11.

Analyse $C_{19}H_{16}N_2O$: Calc. %: C 79,18 H 5,55 N 9,72
Tr. : 78,76 5,67 9,49.

UV:

$\lambda_{1\max} = 285 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 2,24 \cdot 10^4$,

$\lambda_{2\max} = 232 \text{ nm}$.

IR:

Bande N—H à $3\,240 \text{ cm}^{-1}$, bande C = O à $1\,653 \text{ cm}^{-1}$.

RMN (CDCl_3):

1 H (NH) singulet à 5,81 ppm, 1 H (CH) singulet à 8,66 ppm, 14 H (aromatiques) de 6,85 à 7,40 ppm.

Masse moléculaire (osmomètre Mécrolab) dans C_6H_6 .

M: Calc. = 288, Tr. = 287.

N,N'-diphényl *N,N'*-diacétyl orthophénylènediamine.

Nous l'avons préparée selon la méthode de CLEMO, PERKIN et ROBINSON (13) avec un rendement de 87 % après cristallisation dans le nitrométhane.

UV:

$\lambda_{1\max} = 276,5 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1,15 \cdot 10^4$,

$\lambda_{2\max} = 272 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 1,15 \cdot 10^4$.

Sels quaternaires de diphenyl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium
(3, R = CH_3 , R' = R'' = C_6H_5).

a) Première méthode.

2,6 g du dérivé diacétylé précédent sont chauffés 2,5 h en présence d'un acide minéral 4 N (50 cm^3).

Chlorure.

On effectue la cyclisation ci-dessus en présence d'HCl et on évapore la solution réactionnelle. Après lavage par l'acétone sèche, le produit brut est recueilli avec un rendement quantitatif. $F_{\text{inst}} = 110^\circ$.

Il est très hygroscopique, très soluble dans les alcools. On le cristallise avec un rendement faible dans l'acide acétique.

Obtention de l'iodure.

La solution acide de cyclisation du composé diacétylé est traitée par IK en excès. Le précipité obtenu est cristallisé dans le mélange pyridine-eau (1:4) avec un rendement de 70 %. On obtient des aiguilles blanches fondant au-dessus de 300° .

Analyse $C_{20}H_{17}N_2I$: Calc. %: C 58,25 H 4,41 N 6,79
Tr. : 58,35 4,13 6,51.

UV:

$\lambda_{1\max} = 277,5 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1,1 \cdot 10^4$,

$\lambda_{2\max} = 270 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 1,1 \cdot 10^4$.

RMN (DMSO-D 6):

3 H (CH_3) singulet à 2,0 ppm, 14 H (aromatiques) de 7,5 à 8,0 ppm.

b) Deuxième méthode.

Il n'a pas été possible d'isoler la diphenyl-1,3 méthyl-2 benzimidazoline. Cependant, la condensation de la diphenyl orthophénylènediamine avec le paraldehyde en présence d'un acide minéral fort permet d'obtenir directement le sel quaternaire par l'intermédiaire de la benzimidazoline formée *in situ*.

N,N'-diphényl *N*-acétyl orthophénylènediamine
(5, R = CH_3 , R' = R'' = C_6H_5).

On l'obtient par action de la soude diluée sur une solution aqueuse du sel quaternaire. L'ouverture s'effectue lentement en milieu tampon 12. On l'accélère en opérant en présence d'un gros excès de soude. Le précipité obtenu devient rapidement huileux et on doit l'extraire de la solution par l'éther. L'huile obtenue après évaporation cristallise dans benzène-hexane (1:2) ou dans des solutions alcooliques très diluées. $F = 143^\circ$.

Analyse $C_{20}H_{18}N_2O$: Calc. %: C 79,47 H 5,96 N 9,85
Tr. : 79,59 6,02 9,38.

UV:

$\lambda_{\max} = 284 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,20 \cdot 10^4$.

IR:

Bande N—H à $3\,240 \text{ cm}^{-1}$, bande C = O à $1\,653 \text{ cm}^{-1}$.

RMN (CDCl_3):

1 H (NH) singulet à 5,95 ppm, 3 H (CH_3) singulet à 2,08 ppm, 14 H (aromatiques) de 7,4 à 6,8 ppm.

Iodure de triphényl-1,2,3 benzimidazolium
(3, R = R' = R'' = C_6H_5).

2 g de triphényl-1,2,3 benzimidazoline sont dissous dans 200 cm^3 d'éther. On filtre si nécessaire. Le passage d'acide chlorhydrique gazeux dans cette solution provoque la formation lente d'un précipité blanc. Après 30 mn, on filtre sur n° 4, 1,1 g d'un produit facilement soluble dans l'eau. L'addition de IK à cette solution précipite l'iodure correspondant. Le sel quaternaire est lavé dans l'acétone sèche et cristallisé dans l'alcool. Il fond au-dessus de 300° . Rdt = 50 %.

Analyse $C_{25}H_{19}N_2I$:

Calc. %: C 63,20 H 4,01 N 5,90 I 26,79
Tr. : 62,20 4,01 5,73 26,41.

UV:

$\lambda_{\max} = 281 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,21 \cdot 10^4$.

N,N'-diphényl *N*-benzyl orthophénylènediamine 8.

L'évaporation du filtrat de la réaction précédente donne une huile cristallisable dans acétone-eau. La RMN permet de lui attribuer la structure ci-dessus compatible avec l'analyse. Le produit se présente sous la forme d'aiguilles blanches. $F = 173^\circ$.

Analyse $C_{25}H_{22}N_2$: Calc. %: C 85,71 H 6,29 N 8,00
Tr. : 86,04 5,88 8,07

UV:

$\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1,04 \cdot 10^4$,
 $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 1,41 \cdot 10^4$.

RMN (DMSO-D 6):

1 H (NH) singulet à 8,58 ppm, 2 H (CH₂) singulet à 3,35 ppm, 19 H (aromatiques) de 7,4 à 6,5 ppm.

En vue de confirmer la structure proposée, on a tenté de préparer le même composé en réduisant la N,N'-diphényl N-benzoyl orthophénylènediamine par LiAlH₄ dans l'éther. En suivant l'évolution du spectre UV, on constate que la réaction s'effectue totalement en 30 h; mais le produit **8** ainsi obtenu est accompagné d'un peu de N,N'-diphényl orthophénylènediamine résultant de l'élimination partielle du groupement benzyl et que l'on identifie par transformation en N,N'-diphényl benzimidazoline. Un essai de séparation des deux amines par ce procédé provoque la décomposition totale de **8**.

N-benzoyl N,N'-diphényl orthophénylènediamine
 (5, R = R' = R'' = C₆H₅).

1,33 g de chlorure de triphényl-1,2,3 benzimidazolium sont dissous dans 80 cm³ d'eau. On ajoute 0,25 cm³ d'une lessive de soude à 33 %. Le précipité blanc formé devient rapidement huileux; on l'extrait de la solution par quatre fois 30 cm³ de benzène. Après séchage et évaporation, on obtient 1 g d'un produit blanc-rosé fondant à 151° et qui cristallise dans 10 cm³ de benzène et 25 cm³ d'éther de pétrole. F = 158° litt. F = 152° (16).

Analyse C₂₅H₂₀N₂O: Calc. %: C 82,41 H 5,49 N 7,69
 Tr. : 82,39 5,73 7,71.

UV:

$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon = 0,24 \cdot 10^4$.

Masse moléculaire (osmomètre Mécrolab) dans C₆H₆:

M: Calc. = 364, Tr. = 362.

IR:

Bande N—H à 3 247 cm⁻¹, bande C = O à 1 647 cm⁻¹.

RMN (pyridine-D 5):

1 H (NH) singulet à 4,85 ppm, 19 H (aromatiques) de 6,80 à 7,80 ppm.

Diphényl-1,3 benzimidazolone (10, R' = R'' = C₆H₅).

a) Première méthode.

On chauffe sans solvant des quantités équimoléculaires d'urée et du dichlorhydrate de la N,N'-diphényl orthophénylènediamine à une température de 140° sous azote. On extrait à l'éther la masse réactionnelle et on sèche au maximum cette solution. La diamine non réagie est séparée de cette phase par précipitation du dichlorhydrate. Après évaporation, l'huile obtenue est cristallisée dans l'alcool 50 % ou dans l'hexane sous forme d'aiguilles blanches. F = 109°. Pour 4 h de réaction, le rendement atteint à peine 10 %.

b) Deuxième méthode.

Le dichlorhydrate de la N,N'-diphényl orthophénylènediamine est mis en suspension dans l'acide chlorhydrique 4 N. On ajoute, avec un excès de 20 %, une solution toluénique de phosgène et on laisse réagir à froid sous bonne agitation pendant 24 h. Après traitement de la phase toluénique par la soude 2 N, on obtient la benzimidazolone avec un rendement équivalent à celui de la méthode précédente.

Analyse C₁₉H₁₄N₂O: Calc. %: C 79,73 H 4,89 N 9,78
 Tr. : 80,05 4,96 10,09.

UV:

$\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$, $\epsilon = 0,63 \cdot 10^4$.

IR:

Bande C = O à 1 706 cm⁻¹.

Périodes de diphényl-1,3 benzimidazolium.

a) Première méthode.

2 g d'iode de diphényl-1,3 benzimidazolium sont mis en suspension dans 120 cm³ d'acide sulfurique 10 %. On chauffe à 80° et on ajoute lentement 140 cm³ de permanganate de potassium à 1 %. Après 2 h, on dilue par 100 cm³ d'eau et on filtre le précipité rouge-noir. La cristallisation dans 250 cm³ de benzène permet de recueillir 650 mg d'aiguilles orangées fondant à 158°.

b) Deuxième méthode.

3 g d'iode de diphényl-1,3 benzimidazolium ou de diphényl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium sont dissous à début d'ébullition dans 900 cm³ d'acide acétique. Après 72 h de chauffage à reflux, le produit qui précipite par refroidissement présente une coloration orangée uniforme. On concentre le filtrat réactionnel à 100 cm³ et on filtre 1,6 g de période, ce qui correspond à une transformation totale de l'anion iode. Par concentration à sec du filtrat et reprise dans l'alcool, on récupère l'acétate de benzimidazolium provenant de l'oxydation de la benzimidazolone. Le période de diphényl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium fond à 168°.

Ces persels sont pratiquement insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organiques.

Analyses:

a) Période de diphényl-1,3 benzimidazolium C₁₉H₁₅N₂I₃.

Calc. %: C 34,96 H 2,30 N 4,29 I 58,43
 Tr. : 35,09 2,20 4,23 58,55.

b) Période de diphényl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium C₂₀H₁₇N₂I₃.

Calc. %: C 36,03 H 2,57 N 4,20 I 57,20
 Tr. : 36,12 2,72 3,92 57,20.

UV: ils sont équivalents pour (a) et (b).

$\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ nm}$, $\epsilon = 0,81 \cdot 10^4$,

$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,4 \cdot 10^4$.

RMN (acétone-D 6):

pour a): 1 H (CH) singulet à 10,38 ppm, 14 H (aromatiques) de 7,70 à 8,20 ppm;

pour b): 3 H (CH₃) singulet à 2,13 ppm, 14 H (aromatiques) de 7,60 à 8,05 ppm.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. W. Wanzlick, B. Lachmann et E. Schikora, *Ber.*, 1965, **98**, 3170.
- (2) M. A. Phillips, *J. chem. Soc.*, 1928, **129**, 172, 2393 et 3124.
- (3) C. H. Roeder et A. R. Day, *J. org. Chem.*, 1941, **6**, 25; — A. R. Day, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 1167; *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 2159.
- (4) O. Fischer, *Ber.*, 1901, **34**, 930.
- (5) C. W. Smith, R. S. Rasmussen et S. A. Ballard, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1082.
- (6) O. Hinsberg et P. Koller, *Ber.*, 1896, **29**, 1498.
- (7) A. V. El'tsov et Kh. L. Muravitch-Alexsandr, *Zh. org. Khim.*, 1965, **1(7)**, 1307; 1965, **1(9)**, 1673; 1967, **3(1)**, 194.
- (8) J. W. Clark-Lewis, J. A. Edgar, J. S. Shannon et M. J. Thompson, *Austral. J. Chem.*, 1964, **17(8)**, 877.
- (9) L. Jaenicke et E. Brode, *Ann. Chem.*, 1959, **624**, 120.
- (10) G. Pellizzari, *Gazz. Chim. Ital.*, 1919, **49**, 16.
- (11) O. Fischer et M. Rigaud, *Ber.*, 1902, **35**, 1258. — J. Pinnow et C. Sämman, *Ber.*, 1899, **32**, 2181.
- (12) O. Fischer, *Ber.*, 1903, **36**, 3969; — M. A. Phillips, *J. chem. Soc.*, 1931, p. 1152.
- (13) G. R. Clemo, W. H. Perkin Jr. et R. Robinson, *J. chem. Soc.*, 1924, **125**, 1781.
- (14) Ullmann, *Ann. Chem.*, 1907, **355**, 313.
- (15) A. R. Hanze, R. E. Strube et M. E. Greig, *J. Med. Chem.*, 1963, **6**, 767.
- (16) Chapman et Perott, *J. chem. Soc.*, 1932, 1775.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.
Directeur : Conseil d'Administration de la S.C.F. Autorisation S 7

N° 596. — Études en série benzimidazolique.

III. — Action des bases sur les sels de diphényl-1,3 benzimidazolium,

par Jean BOURSON.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de chimie générale, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 30.4.71.)

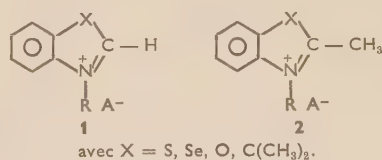
L'action des bases fortes sur les sels de diphényl-1,3 et diphényl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium a été étudiée en milieu anhydre. L'élimination d'une molécule d'hydracide, plus aisée que dans le cas des sels de N-méthyl benzimidazolium, conduit respectivement à la formation presque quantitative du *bis*-(diphényl-1,3 benzimidazolinylidène-2) et de la diphényl-1,3 méthylène-2 benzimidazoline dont les analogues sont connus dans d'autres séries benzazoliques.

La différence essentielle est la stabilité, à l'état monomère, de la base méthylène.

On a pu étendre récemment au cas des sels de benzimidazolium (1, 2, 3) certaines des réactions remarquables obtenues dans l'action des bases sur les sels d'hétérocycloammonium des types 1 et 2.

Cependant, les résultats obtenus montrent une mobilité des hydrogènes du substituant 2 inférieure à celle des sels analogues précédemment cités due, comme l'a montré la classification de BROOKER (4), à la basicité plus importante de l'hétérocycle.

La modification des substituants, dans le but de créer



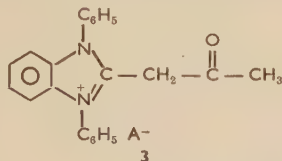
une délocalisation électronique favorable, peut s'effectuer en trois points de la molécule.

a) L'influence des substituants situés sur le noyau benzénique semble limitée.

b) La présence d'un atome d'halogène comme substituant du carbone 2 conduit à la formation de sels quaternaires instables ou insolubles (5).

c) La substitution différente des atomes d'azote peut provoquer des variations importantes dans le comportement de l'hétérocycle.

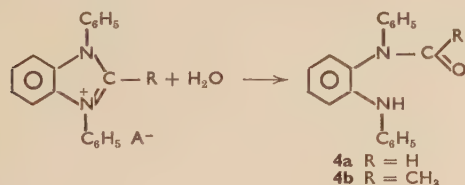
Ceci nous a amené à l'étude des sels de diphenyl-1,3 benzimidazolium. Leur préparation, telle que nous l'avons précédemment décrite (6), conduisant dans le cas des sels 2 à la formation intermédiaire de sels du type 3 :



le comportement de ces derniers sera également examiné dans le cours de notre exposé.

Sels 1 et 2 en milieu aqueux.

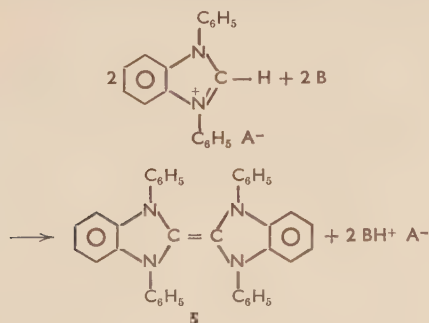
On rappellera seulement la réaction d'ouverture du cycle en milieu alcalin (6).



La valeur du pH suffisant à cette réaction est de 10 pour $R = H$ et de 11 pour $R = CH_3$ alors que dans la série des sels méthylés à l'azote ceux-ci sont stables dans ces conditions et permettent d'isoler les hydroxydes d'ammonium quaternaires, insaisissables dans la série phénylée en raison de la fragilité du cycle.

Sels de diphenyl-1,3 benzimidazolium en milieu anhydre.

En dehors d'une augmentation certaine de la mobilité de l'atome d'hydrogène porté par le carbone 2, la substitution des atomes d'azote par des groupes phényle présente l'avantage de conduire à des composés moins oxydables et



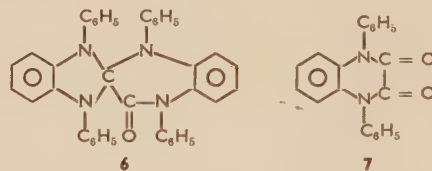
d'insolubilité plus grande que les produits homologues précédemment étudiés (3).

Ainsi, par action de la tétraméthylguanidine, on précipite presque quantitativement une base jaune, dont l'analyse après purification correspond au produit 5.

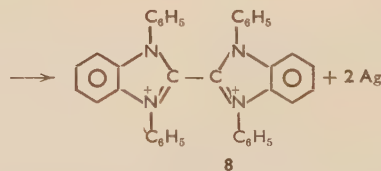
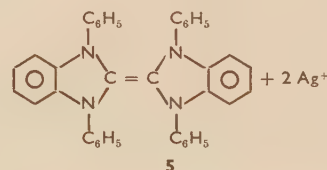
La structure 5 attribuée au produit isolé n'a pu être vérifiée directement par suite de son insolubilité et de l'absence de proton caractérisable par la RMN. Elle résulte des similitudes notées dans le mode de formation et dans le comportement réactionnel avec les produits analogues déjà décrits par WANZLICK (7) : bis-(diphenyl-1,3 imidazolidinylidène-2) et par METZGER (8) : bis-(méthyl-3 benzothiazolylidène-2) (*).

Le produit brut que nous avons obtenu est souillé de produits d'oxydation. Le plus important d'entre eux est la diphenyl-1,3 benzimidazolone que l'on ne peut pas éliminer complètement. Du mélange, on peut encore séparer le spirane 6. Le produit homologue N-méthylé a été obtenu dans des conditions voisines par TAKAMIZAWA (2) qui propose un mécanisme de formation à partir de la base dimère.

En plus des preuves de la structure des spiranes du type 6 apportées par TAKAMIZAWA, on peut noter que la position très caractéristique de la bande $C=O$ sur le spectre IR (1678 cm^{-1}) se retrouve sensiblement dans le cas de la quinoxalinone 7, que nous avons préparée par action du chlorure d'oxalyle sur la N,N'-diphenyl ortho-phénylène diamine.



On peut provoquer une autre réaction d'oxydation du dimère 5 par l'iode ou les ions argent selon :

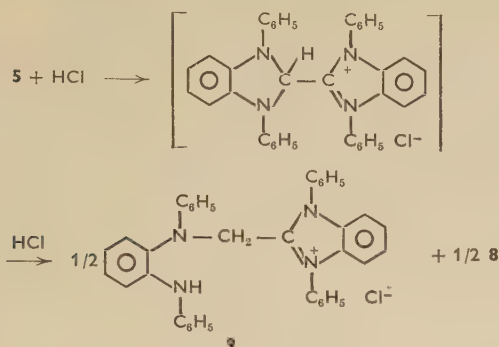


Le produit obtenu 8 présente un spectre UV caractéristique, déjà observé dans le cas du bis-benzimidazolyl. L'obtention par action de la soude diluée de l'amide 4a est une autre preuve de sa structure.

L'addition d'acide chlorhydrique sur la double liaison du composé 5 conduit au même sel 8 sans qu'il soit possible d'isoler ou de caractériser un produit intermédiaire. La deuxième partie de cette réaction s'effectue par un transfert intermoléculaire d'ion hydrure, fréquemment mis en évi-

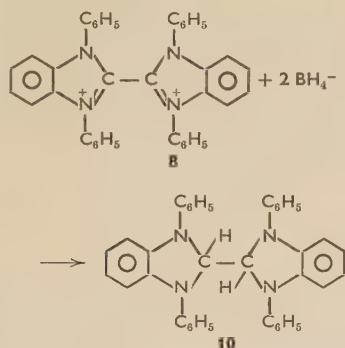
(*) Note ajoutée à la correction des épreuves : le spectre de masse du produit 5 confirme la valeur de la masse moléculaire et la présence des produits d'oxydation indiqués : diphenyl-1,3 benzimidazolone et spirane 6.

dence dans le cas des benzimidazolines (6, 9) et que l'on peut schématiser comme suit :



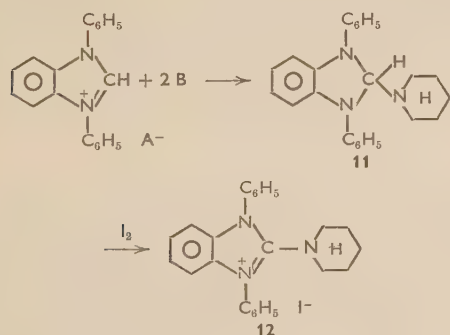
Le deuxième produit **9** correspondant à cette réaction a été caractérisé par son spectre UV mais n'a pu être isolé pur car il est peu stable.

La réduction du sel **8**, par le borohydrure de sodium dans l'éthanol devrait conduire au dimère **10**. On sépare effectivement un produit présentant le spectre UV des benzimidazolines et leurs propriétés chimiques et de point de fusion très supérieur à celui de la diphenyl-1,3 benzimidazoline. Cependant, la grande insolubilité du composé obtenu ne permet pas la vérification absolue de sa structure par la RMN.



A la réaction précédemment décrite d'arrachement du proton du sel quaternaire par une base forte peut se substituer ou se juxtaposer une réaction d'addition de la base nucléophile soit sur le sel quaternaire initial, soit sur le carbène formé.

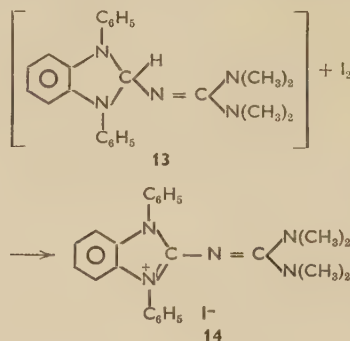
Si la base B est la pipéridine, on isole avec un bon rendement le produit **11** :



La structure de la benzimidazoline **11** est confirmée par le spectre UV ($\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$) et par le spectre RMN. On peut encore obtenir ce produit par action directe de la pipéridine sur le dimère **5** en milieu anhydre. Cette base est

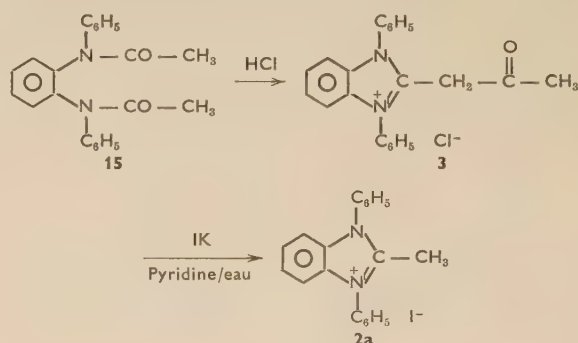
stable à l'état solide mais s'hydrolyse très facilement en solution pour donner l'amide **4a**.

Dans le cas où la base B est la tétraméthylguanidine, on obtient en plus de la base **5** prépondérante le composé **13**, homologue de **11**, qui n'a pu être isolé mais dont la formation est mise en évidence en provoquant son oxydation par l'iode.



Sels de diphenyl-1,3 acétonyl-2 benzimidazolium.

Dans une publication précédente (6), nous avons décrit la synthèse des sels **2** par hydrolyse en milieu acide du dérivé diacétylé **15** et traitement ultérieur pour obtenir l'iodure **2a**.



Si le produit final obtenu est bien celui indiqué **2a**, une étude plus poussée nous a révélé que le produit intermédiaire chloré, non décrit en raison de son hygroscopicité, et que nous pensions être le chlorure correspondant à **2a**, était en fait **3**.

Cette confusion est favorisée par l'obtention de spectres UV très voisins pour **3** ($\lambda_{\text{max}} = 272, 279 \text{ nm}$) et **2a** ($\lambda_{\text{max}} = 270, 277 \text{ nm}$). On peut cependant distinguer facilement ces deux sels soit à l'état solide par le spectre IR, soit par alcalinisation des solutions aqueuses ou alcooliques : le sel **3** conduisant alors à la base **16**, le sel **2** donnant l'amide correspondante **4b**.

Il reste à expliquer l'obtention du produit **3** et le mécanisme de sa transformation en **2a**.

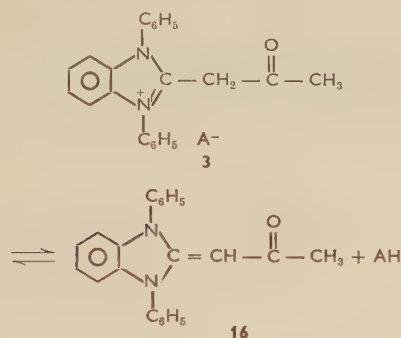
Le sel **3** résulte d'une acétylation du sel quaternaire **2** ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$), initialement formé, par le reste acétylé libéré dans l'hydrolyse de **15**. Cette réaction semble comparable à la méthode générale de formation de ces sels due à BROOKER (10). Elle peut être évitée si l'on prépare le sel **2** par action directe du chlorure d'acétylé sur la N,N'-diphényl orthophénylène diamine en solution toluénique, selon la publication récente de ZUBAROVSKI (11).

Nous tenterons d'explicitier le passage de **3** à **2a** par l'étude du comportement des produits **3** et **16**.

La structure du sel **3** ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$) est parfaitement définie par le spectre RMN. Par échange anionique dans la solution

aqueuse, on peut préparer le bromure et l'iodure correspondants. L'analyse de ces deux sels confirme la formule proposée.

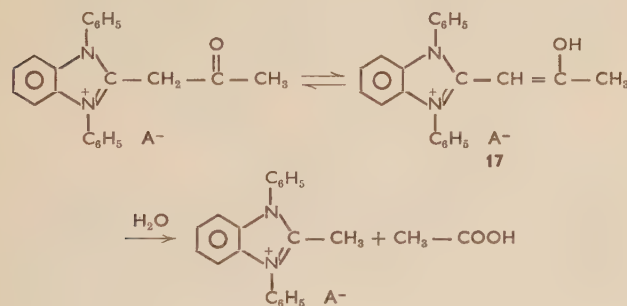
En solution aqueuse, les sels **3** sont en équilibre avec la base **16**. Cet équilibre est déplacé vers la droite quand on passe du chlorure à l'iodure. La formation de **16** est totale en solution alcaline.



Cependant, le produit étant instable dans ce milieu réactionnel ne peut être séparé pur. On l'obtient plus facilement en milieu organique en présence d'une base même faible.

L'action de l'acide chlorhydrique en milieu anhydre ou aqueux conduit réversiblement au sel **3**.

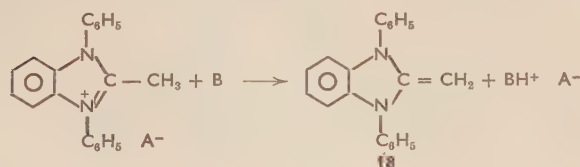
Par abandon prolongé ou chauffage en phase aqueuse, la base **16** se décompose. On obtient, selon que le milieu est neutre ou alcalin, le sel **2** ou l'amide **4b**. Cette transformation s'explique par la formation intermédiaire de la forme énolique **17** du sel **3**:



A l'appui de l'existence de la forme **17**, on remarque la formation initiale d'huiles dans les réactions de salification de la base **16** et un dédoublement du pic CH_3 sur le spectre RMN des produits bruts obtenus. Des composés de même structure ont, dans la série du benzimidazole, été isolés par COMPERE (12) et peuvent effectivement conduire aux sels **2** selon les schémas réactionnels proposés par COLLET (13) et KIPRIANOV (14).

Sels de diphenyl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium.

Comme dans le cas des sels homologues N-méthylés, seules les bases très fortes : tétraméthylguanidine ou anion diméthyl sulfinyle sont capables d'arracher un proton au sel quaternaire pour conduire à la base méthylène **18**.

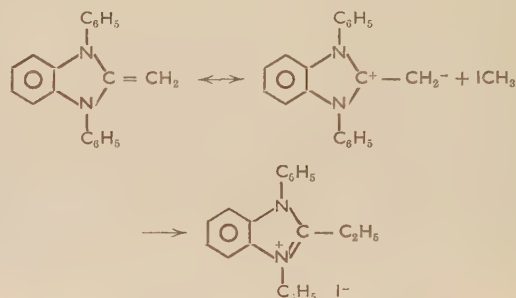


La différence essentielle avec les composés analogues qui ont été préparés dans les séries voisines est l'existence stable à l'état monomère du produit obtenu. Le spectre RMN dans C_6D_6 est invariant après 25 jours.

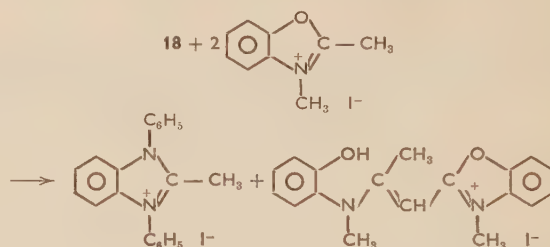
L'hydratation de la base conduit à la forme ouverte **4b**. Par oxydation à l'air, on obtient la diphenyl-1,3 benzimidazolone et un mélange de tri et pentaméthine carbocyanines. Ces colorants ont été décrits récemment par ZUBAROVSKI (9).

Par action de l'anhydride acétique en solution benzénique, on forme l'acétylméthylène **16**.

Comme dans le cas de la base méthylène, également monomère, de l'indolénine, on peut effectuer facilement de nombreuses réactions d'addition (15) qui conduisent à la formation de sels quaternaires nouveaux par allongement de la chaîne. A titre d'exemple, nous avons réalisé la réaction :



En présence d'un autre sel d'hétérocycloammonium, le produit **18** se comporte comme une base et ne permet pas la formation d'anhydrobases dimères mixtes. C'est ainsi qu'on peut arracher le proton d'un sel de diméthyl-2,3 benzoxasolium selon : (cf (17)).



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres UV sont enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Beckmann DK 2. Les spectres IR sont effectués, après pastillage dans KBr sur appareil Perkin-Elmer 137 G. Les spectres de RMN sont établis sur Varian A 60 avec pour référence interne le TMS.

Pour la détermination des points de fusion, on a utilisé le banc chauffant de Koffler jusqu'à 250 °C ou le bloc Maquenne.

Compléments sur la préparation des sels 1 et 2.

a) Sels de diphenyl-1,3 benzimidazolium.

En plus des préparations précédemment indiquées (6), on peut encore obtenir le chlorure selon la technique de EL'rsrov (16) en chauffant la diphenyl-1,3 benzimidazoline dans CCl_4 .

b) Sels de diphenyl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium.

La préparation la plus simple est celle publiée récemment par ZUBAROVSKI (11) : la N,N'-diphényl orthophénylène diamine est chauffée 2 h à 120 °C en solution toluénique, en présence d'un excès important de chlorure d'acétyle.

Les sels que nous avons utilisés dans cette étude sont :

- 1) L'iodure précédemment décrit.
- 2) Le nitrate, obtenu à partir de l'iodure par échange anionique

en solution aqueuse avec AgNO_3 et cristallisation dans l'éthanol. $F = 302^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$:

Calc. % :	C 69,16	H 4,90	O 13,83	N 12,10
Tr. :	68,21	4,96	13,90	12,09.

3) Le chlorure est obtenu par cyclisation à chaud, en solution alcoolique de l'amide **4b** par l'acide chlorhydrique 0,5 N. Après évaporation de la solution réactionnelle, le sel brut huileux cristallise à froid dans l'acétone sèche: 21 g de la forme ouverte **4b** donnent 19,5 g du sel **2** ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$).

RMN (D_2O): 3 H (CH_3) singulet à 2,70 ppm; 4 H (benz.) doublet de 7,3 à 7,6 ppm; 10 H ($\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$) singulet à 7,80 ppm.

Iodure de diphenyl-1,3 (tétraméthylguanidino)-2 benzimidazolium **14**.

6,2 g de chlorure de diphenyl-1,3 benzimidazolium (M/50) sont introduits sous azote, en récipient sec, dans un mélange de 55 cm^3 de benzène et 20 cm^3 de tétraméthylguanidine séché 48 h sur hydrure de sodium. On agite à froid pendant 4 h. Dès le début de l'agitation il se forme une coloration jaune du filtrat et du précipité. Après 24 h d'abandon, on filtre dans un récipient sec.

Au filtrat, on ajoute une solution benzénique d'iode jusqu'à coloration persistante. On laisse reposer quelques heures le mélange où se forme lentement un précipité jaune qui est recueilli et cristallisé plusieurs fois dans un minimum d'eau jusqu'à décoloration complète. On obtient 600 mg d'un produit cristallisé sous forme d'aiguilles. $F = 282^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{I}$:

Calc. % :	C 56,36	H 5,08	N 13,69	I 24,85
Tr. :	56,66	5,23	13,65	24,93.

UV (éthanol 96): $\lambda_{\text{max}} = 299,5 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4$.

RMN (CDCl_3): 12 H ($\text{N} - \text{CH}_3$) singulet à 2,68 ppm; 4 H (benz.) multiplet de 7,0 à 7,4 ppm; 10 H ($\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$) singulet à 7,61 ppm.

Bis-(diphenyl-1,3 benzimidazolinyldène-2) **5**.

Le précipité jaune fluorescent obtenu dans la manipulation précédente est lavé rapidement par agitation dans 30 cm^3 d'éthanol pour éliminer les sels présents. Le produit brut recueilli, séché à l'excès, présente à l'IR une forte bande $\text{C} = \text{O}$ d'allure et de position identiques à celles de la diphenyl-1,3 benzimidazolone. On purifie le dimère par lavage dans un récipient sec et sous azote dans le benzène bouillant. Le spectre IR de l'insoluble recueilli dans cette opération présente une faible bande carbonyle persistante qui ne peut être éliminée par une nouvelle extraction.

Le produit obtenu étant insoluble dans la plupart des solvants et s'altérant rapidement en milieu non anhydre n'a pu être purifié plus avant. 6,2 g du sel quaternaire donnent 4,2 g de base jaune.

Analyse $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4$:

Calc. % :	C 84,44	H 5,18	N 10,37	O néant
Tr. :	83,67	5,81	9,35	0,35.

Le produit jaune fluorescent s'altère lentement par conservation à l'état solide. Son point de fusion, initialement supérieur à 200°C , baisse considérablement tandis que la coloration vire au brun.

Le spectre IR du produit altéré indique la présence de la benzimidazolone et d'un autre produit d'oxydation **6** qui a pu être isolé.

Céto spirane **6**.

900 mg du dimère **5** sont agités à l'air dans 15 cm^3 d'éthanol. On observe une dissolution lente avec décomposition. Après 1 h, le milieu réactionnel, entièrement décoloré, contient un insoluble blanc qui est filtré. On recueille 150 mg d'un produit blanc fondant à 240°C que l'on cristallise dans le méthanol avec une forte perte; on obtient finalement 40 mg d'un produit fondant à 220°C .

Analyse $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}$:

Calc. % :	C 82,01	H 5,03	N 10,06	O 2,87
Tr. :	81,93	5,14	9,94	3,11.

UV (éthanol 96): maximum très arrondi à 292 nm.

IR: bande $\text{C} = \text{O}$ à $1\,678 \text{ cm}^{-1}$.

Diphenyl-1,4 quinoxalinedione-2,3 **7**.

1,7 g ($0,65 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) de N,N'-diphenyl orthophénylène diamine sont mis en solution dans 50 cm^3 d'éther sec. On ajoute goutte à goutte une solution de 0,42 g (0,5 équiv.) de chlorure d'oxalyle dans 5 cm^3 d'éther. Il se produit une prise en masse rapide. On filtre et on cristallise dans 100 cm^3 de méthanol. On obtient 1 g d'un produit cristallin blanc. $F = 273^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$:

Calc. % :	C 76,43	H 4,46	N 8,91	O 10,19
Tr. :	76,34	4,57	8,86	10,25.

UV (éthanol 96): $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,11 \cdot 10^4$.

IR: bande $\text{C} = \text{O}$ large à $1\,683 \text{ cm}^{-1}$.

Sels de bis-(diphenyl-1,3 benzimidazolium-2) **8**.

Première préparation.

1 g de base jaune **5** est mis en suspension dans 45 cm^3 d'éthanol et 40 cm^3 d'acide chlorhydrique 10 %. Après 4 h d'agitation efficace à l'air, le mélange est totalement décoloré. On filtre un insoluble blanc en faible quantité ($F = 120^\circ\text{C}$). Le spectre UV de ce produit, qui se décompose dans les essais de purification est voisin de celui de la N,N'-diphenyl, N-benzyl orthophénylène diamine obtenue dans une étude précédente (6).

Le filtrat précédent est évaporé. On reprend par un faible volume d'eau. L'addition d'une solution concentrée de NaClO_4 permet la précipitation du di-perchlorate **8**.

Deuxième préparation.

Une suspension de 1 g de base jaune et 0,63 g d' AgNO_3 pur (2 équivalents) est agitée 1 h dans 40 cm^3 d'acétonitrile. Il se forme immédiatement une coloration violette intense. On abandonne 2 h avant de filtrer sur fritté n° 4. La solution obtenue présente le même spectre UV très caractéristique que l'essai précédent. On évapore l'acétonitrile et on reprend à froid par 25 cm^3 d'une solution 0,5 N d'acide chlorhydrique. On sépare la solution jaune-verte obtenue de la fraction insoluble violet-noir.

A cette solution aqueuse, on ajoute 5 cm^3 d'une solution saturée de NaClO_4 . On précipite ainsi 1,1 g de di-perchlorate lavé dans l'acétone sèche jusqu'à décoloration. $F > 350^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$:

Calc. % :	C 61,70	H 3,78	N 7,56	O 17,32	Cl 9,60
Tr. :	61,44	3,79	7,55	16,98	9,15.

UV (éthanol 96): $\lambda_{1\text{max}} = 337 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$; $\lambda_{2\text{max}} = 243 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4$.

Par addition de soude diluée à la solution aqueuse du sel, on observe qualitativement, au spectrophotomètre, la formation immédiate de l'amide **4a**.

Essai de réduction.

150 mg du di-perchlorate précédent, cristallisé, pur, sont mis en solution dans 20 cm^3 d'éthanol absolu en présence de 400 mg de borohydrure de sodium. On agite 3 h à froid, puis on évapore l'ensemble du milieu réactionnel. Le solide obtenu est extrait par 30 cm^3 de benzène chaud. En concentrant à sec cette phase organique, on obtient 100 mg d'un produit blanc, peu stable ($F > 250^\circ\text{C}$) dont la solution cyclohexanique présente un maximum d'absorption à 312 nm. Ce produit, comme les benzimidazolines étudiées précédemment (3, 6), donne naissance au sel quaternaire **1** en présence d'acide ou en solution dans CCl_4 . Il est très sensible à l'hydrolyse. Son insolubilité dans les solvants usuels ne nous a pas permis de vérifier sa structure par la RMN.

L'analyse du produit brut fait apparaître un faible résidu minéral mais donne néanmoins une indication; elle indique notamment l'absence totale d'oxygène.

Analyse $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4$:

Calc. % :	C 84,18	H 5,53	N 10,32	O néant
Tr. :	82,34	5,77	9,90	abs.

Diphenyl-1,3 (pipéridino-1')-2 benzimidazoline **11**.

Première préparation.

3 g de chlorure de diphenyl-1,3 benzimidazolium sont introduits sous azote, en récipient sec, dans un mélange de 20 cm^3 de benzène et 10 cm^3 de pipéridine séché 48 h sur hydrure de sodium. On

agité 1 h à froid le mélange réactionnel qui prend progressivement une coloration jaune-brun. On abandonne ensuite 12 h la solution d'où le chlorure de pipéridinium précipite lentement. Après filtration, on évapore puis sèche à l'excipateur. Le produit brun cristallin ainsi obtenu est lavé à froid dans l'éther anhydre. On obtient 1,3 g de cristaux brun-clair fondant à 126 °C.

Le produit, stable à l'état solide ou en solution concentrée donne rapidement la forme ouverte **4a** par dilution.

Analyse $C_{24}H_{25}N_3$: Calc. %: C 81,12 H 7,04 N 11,83
Tr. : 81,11 6,95 11,83.

UV (cyclohexane): $\lambda_{\max}$ immédiat = 305 nm.

RMN (C_6D_6): 1 H (CH) singulet à 6,30 ppm; 10 H (pipéridine) singulets à 1,13 et 2,51 ppm; 14 H (aromatiques) multiplet de 6,5 à 7,5 ppm.

IR: pics caractéristiques du cycle pipéridine de 2 800 à 3 000 cm^{-1} .

Deuxième préparation.

1 g de la base jaune est introduit en récipient sec, sous azote, dans un mélange de 25 cm^3 de benzène et 10 cm^3 de pipéridine séché 48 h sur NaH. On chauffe à 60 °C jusqu'à disparition totale de la base jaune insoluble (30 à 40 mn). On évapore cette solution et on lave le produit cristallin obtenu à l'éther anhydre.

Rdt = 600 mg, F = 126 °C.

Iodure de diphényl-1,3 (pipéridino-1')-2 benzimidazolium **12**.

On fait réagir comme précédemment 2 g du chlorure de diphényl-1,3 benzimidazolium avec 20 cm^3 du mélange benzène-pipéridine. Après filtration du chlorure de pipéridinium, on ajoute à la solution réactionnelle la quantité stœchiométrique d'iode, soit 1,7 g en solution dans 50 cm^3 de benzène. On abandonne 1 h ce mélange où se forme un précipité jaune que l'on rend homogène à l'agitateur. On sépare par filtration 6 g de produit brut sec qui sont lavés dans 75 cm^3 d'eau bouillante. Il reste un produit jaune insoluble qui est séché puis cristallisé dans 140 cm^3 d'alcool absolu. On obtient finalement 1,85 g d'aiguilles jaune-rouges lavées dans l'acétone jusqu'à décoloration. F = 297 °C.

Analyse $C_{24}H_{24}N_3I$:

Calc. %: C 59,87 H 4,98 N 8,73 I 26,40
Tr. : 59,64 5,11 8,67 26,88.

UV (éthanol 96): $\lambda_{\max}$ = 292 nm, ϵ = 0,66.10⁴.

RMN (DMSO-D₆): 10 H (pipéridine) singulets à 1,25 et 3,0 ppm; 4 H (benzéniques) multiplet de 7,2 à 7,6 ppm; 10 H (N—C₆H₅) singulet à 7,83 ppm.

Chlorure de diphényl-1,3 acétonyl-2 benzimidazolium **3**.

Le dérivé diacétylé **15** est chauffé 4 h dans l'acide chlorhydrique 4 N sous bonne agitation. La solution réactionnelle est refroidie et on filtre éventuellement l'insoluble. On évapore et on sèche l'huile obtenue dans un excipateur contenant de la potasse. Une reprise à l'éther ou dans l'acétone sèche permet d'obtenir un produit cristallin hygroscopique, qui présente à l'analyse un taux de chlore variable, supérieur à celui attendu. F = 120 °C.

UV (éthanol 96): $\lambda_{\max}$ = 272 et 279 nm.

IR: bande C = O intense à 1 710 cm^{-1} .

RMN ($CDCl_3$): 3 H (CH₃) singulet à 2,0 ppm; 2 H (CH₂) singulet à 4,57 ppm; 14 H (aromatiques) multiplet de 7,1 à 7,8 ppm.

(D₂O): protons CH₂ échangés, pic CH₃ à 2,08 ppm.

Autres sels de diphényl-1,3 acétonyl-2 benzimidazolium **3**.

Afin de vérifier par l'analyse la composition des sels **3**, on prépare le bromure ou l'iodure par échange anionique dans la solution aqueuse du chlorure précédent. L'addition d'une solution saturée de KBr ou KI provoque la formation initiale d'une huile qui cristallise par abandon ou grattage à l'agitateur.

Le produit brut obtenu est d'abord mis en solution alcoolique concentrée. On filtre le sel **2** éventuellement présent (si la réaction d'acétylation initiale n'a pas été totale). Le produit obtenu par évaporation de la solution alcoolique est ensuite lavé abondamment à l'éther sec pour éliminer la base **16** en équilibre avec le sel **3** dans la solution alcoolique précédente. L'insoluble dans l'éther est enfin envoyé à l'analyse.

Analyse $C_{22}H_{19}ON_2Br, H_2O$:

Calc. %: C 62,12 H 4,94 N 6,59 O 7,53 Br 18,82
Tr. : 60,04 4,99 6,52 7,23 19,87.

Analyse $C_{22}H_{19}ON_2I$:

Calc. %: C 58,15 H 4,18 O 3,52 N 6,16 I 27,97
Tr. : 56,36 4,00 3,29 5,96 30,28.

Passage des sels **3** aux sels **2**.

L'iodure **3** brut, obtenu précédemment, est dissous à l'ébullition dans un mélange pyridine-eau (proportions en volume 1:4). On laisse bouillir quelques minutes. Au refroidissement, le produit qui cristallise sous forme de fines aiguilles blanches est l'iodure **2** pur. Ce sel étant pratiquement insoluble dans l'eau se sépare totalement de la fraction non hydrolysée de l'iodure **3** récupérée par concentration de la solution. Si l'on effectue un bilan total sur la suite: **15** → **3** (Cl⁻) → **3** (I⁻) → **2** (I⁻), 29,5 g du dérivé diacétylé **15** donnent 24,4 g d'iodure **2**.

Diphényl-1,3 acétylméthylène-2 benzimidazoline **16**.

3,2 g du chlorure **3** brut précédent sont introduits dans un mélange sec de 25 cm^3 de benzène et 10 cm^3 de tétraméthylguanidine. On agite 1 h à froid. La solution jaune résultante est filtrée et on distille ensuite pour éliminer le benzène et la tétraméthylguanidine. L'huile blanche restante est reprise dans l'acétone pure. Par évaporation, on obtient 2,5 g d'une résine fondant à 142 °C.

Le produit est cristallisé en aiguilles dans le cyclohexane ou dans le dioxane. F = 146 °C.

Analyse $C_{22}H_{18}N_2O$:

Calc. %: C 80,98 H 5,52 N 8,59 O 4,90
Tr. : 81,00 5,77 8,31 5,00.

UV (cyclohexane): $\lambda_{\max}$ = 353 nm, ϵ = 3,5.10⁴.

IR: bande C = O à 1 620 cm^{-1} .

RMN ($CDCl_3$): 3 H (CH₃) singulet à 1,75 ppm; 1 H (CH) singulet à 4,80 ppm; 4 H (aromatiques) multiplet de 6,9 à 7,2 ppm; 10 H (N—C₆H₅) singulet à 7,61 ppm.

Réactions sur la base **16**.

1° Le passage d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution benzénique anhydre de la base provoque la formation d'un sel soluble dans le milieu réactionnel et qui ne peut être isolé que par l'évaporation du solvant. La RMN du produit brut, hygroscopique, dans $CDCl_3$ indique la présence de plusieurs formes salines. On isole un produit défini, le sel **3** (A⁻ = I⁻), seulement par passage en solution aqueuse et précipitation par IK.

2° Par chauffage à l'ébullition d'une suspension aqueuse neutre de la base **16** pendant quelques minutes, on obtient un filtrat présentant le spectre UV du sel **2** et dans lequel on peut caractériser l'amide **4b** par alcalinisation.

3° 1,9 g d'acétylméthylène **16** pure sont mis en solution dans 20 cm^3 d'éthanol 96. On ajoute à froid 5 cm^3 de soude 5 % et on homogénéise quelques minutes la solution. Après 18 h d'abandon, on obtient un précipité cristallin blanc, fondant à 150-151 °C caractérisé par l'UV, l'IR, la RMN et l'analyse comme étant l'amide **4b**.

Méthylène-2 diphényl-1,3 benzimidazoline **18**.

6 g de chlorure de diphényl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium sont introduits en récipient sec, sous azote, dans un mélange de 50 cm^3 de benzène et 20 cm^3 de tétraméthylguanidine séché 48 h sur NaH. On ajoute 1,5 g d'une suspension à 50 % dans l'huile d'hydrure de sodium.

On agite le mélange pendant 4 h après un court chauffage initial. Il se développe progressivement une coloration rose-violette. Après 24 h de repos, on filtre les sels minéraux puis on distille le benzène et la tétraméthylguanidine.

La base méthylène passe à 170-180 °C sous une pression de 10⁻³ mmHg. Pour avoir le produit pur, il est nécessaire de séparer une tête de distillation qui contient des sels de tétraméthylguanidium liquides dans le récepteur alors que la base se solidifie.

On obtient, avec un rendement de 60 à 70 %, une cire blanche qui fond à 60 °C.

UV (cyclohexane) : $\lambda_{1\max} = 318$ nm; $\lambda_{2\max} = 237$ nm.

RMN (C_6D_6) : 2 H (C = CH₂) singlet à 3,33 ppm; 14 H (benzéniques) multiplet de 6,4 à 7,5 ppm.

RMN (DMSO-D₆) : 3 H (CH₃) triplet centré à 0,95 ppm; 2 H (CH₂) quadruplet centré à 2,91 ppm; 4 H (benzéniques) multiplet de 7,4 à 7,7 ppm; 10 H (N — C₆H₅) singlet à 7,86 ppm.

Stabilité de la base méthylène.

a) La solution benzénique de la base **18** rosit progressivement par oxydation; cependant le spectre RMN dans C_6D_6 reste invariant après 25 jours, ce qui montre une stabilité remarquable de la base à l'état monomère.

b) L'hydratation de l'énamine **18** a lieu lentement dans une émulsion cyclohexane-eau. On peut encore la ralentir en présence de tétraméthyl guanidine et suivre la réaction au spectrophotomètre.

c) L'oxydation à l'air, en solution benzénique ou à l'état solide, fournit en plus de la benzimidazolone isolée et identifiée avec le produit précédemment décrit (6) un mélange de colorants absorbants à 445, 518 et 620 nm. Les deux dernières valeurs correspondent aux absorptions des tri et pentaméthines cyanines décrites par ZUBAROVSKI (11).

Iodure de diphenyl-1,3 éthyl-2 benzimidazolium.

A la solution benzénique anhydre de la base méthylène **18**, on ajoute à froid de l'iodure de méthyle. Après une courte agitation, il se forme un précipité blanc très fin qui est recueilli et lavé dans l'acétone anhydre.

Analyse $C_{21}H_{19}N_2I$:

Calc. % :	C 59,15	H 4,46	N 6,57	I 29,81
Tr. :	58,72	4,59	6,40	29,26.

UV (éthanol 96) : $\lambda_{1\max} = 271,5$ nm, $\epsilon = 1.10^4$; $\lambda_{2\max} = 279$ nm, $\epsilon = 1,16.10^4$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 3156.
- (2) A. TAKAMIZAWA, K. HIRAI, Y. HAMASHIMA et H. SATO, *Chem. pharm. Bull.*, Tokyo, 1969, **17**, 2462.
- (3) J. BOURSON, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 152.
- (4) L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE et R. H. SPRAGUE, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 1087.
- (5) M. COMPERE, *Thèse d'ingénieur C.N.A.M.*, Juin 1965, p. 11.
- (6) J. BOURSON, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 1867.
- (7) H. W. WANZLICK, B. LACHMANN et E. SCHIKORA, *Ber.*, 1965, p. 3170.
- (8) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2857.
- (9) A. V. EL'TSOV, M. Z. GIRSHOVICH et Kh. L. MURAVITCH-ALEXSANDR, *Zh. org. Khim.*, 1967, **3**, 199; 1969, **5**, 558.
- (10) L. G. S. BROOKER et F. L. WHITE, U.S. Patent 2112139, 1938.
- (11) V. M. ZUBAROVSKI et G. P. KHODOT, *Khim. geterot. Soedin.*, 1970, **11**, 1559.
- (12) M. COMPERE, *Thèse d'ingénieur C.N.A.M.*, Juin 1965, p. 35.
- (13) P. COLLET, *Thèse d'ingénieur C.N.A.M.*, Juillet 1964, pp. 13 à 19.
- (14) A. I. KIPRIANOV et Y. SCHETS, *J. gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1963, **33**, 3452.
- (15) A. I. KIPRIANOV et F. S. BABICHEV, *Zh. obshch. Khim.*, 1950, **20**, 145.
- (16) A. V. EL'TSOV et Kh. L. MURAVICH-ALEXSANDR, *Zh. org. Khim.*, 1965, **1**, 1307.
- (17) L. OLIVEROS et H. WAHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 3204.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4^e trimestre 1971

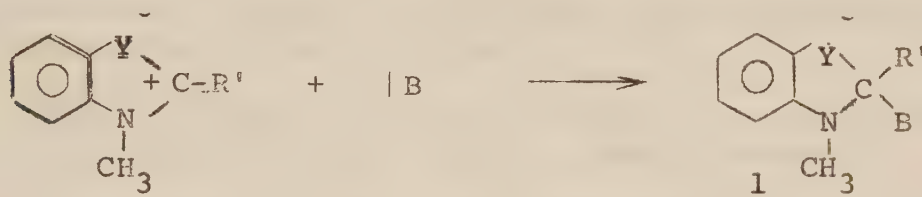
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

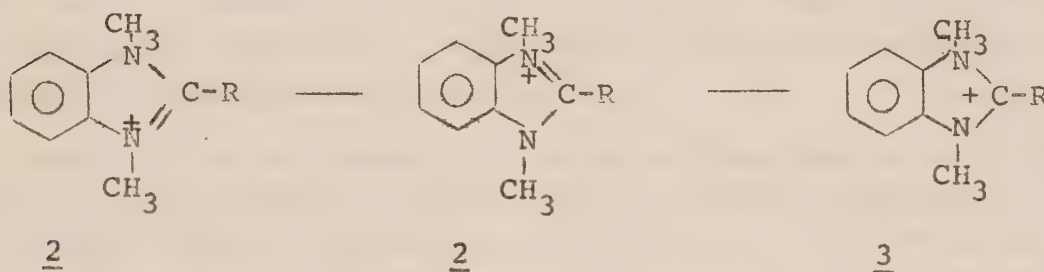
CONCLUSION

En présence d'une solution aqueuse saturée de cyanure de potassium, les sels de méthyl-3 benzosélénazolium, méthylés ou non en position 2, fournissent comme leurs analogues de la série du benzothiazole les cyano-2 benzazolines correspondantes.

L'examen de ces composés montre, en dépit d'un spectre IR peu probant, qu'il s'agit de dérivés à caractère covalent du même type que les produits précédemment obtenus par réaction de ces mêmes sels quaternaires avec les amines secondaires (pipéridine, diéthylamine) selon la réaction :

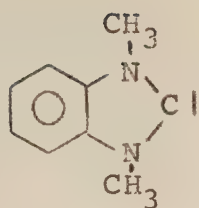


En opérant dans les mêmes conditions, nous n'avons pas observé de réaction équivalente dans le cas des sels de N-méthyl benzimidazolium. Cette différence est due à une répartition non équivalente de la charge positive du sel d'onium. Dans le cas du benzimidazole, l'existence de la forme 2 est rendue moins probable par la présence de deux structures mésomères 2 semblables :

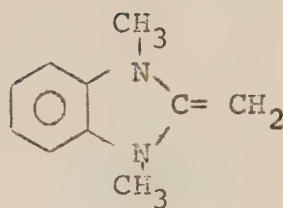


Pour la même raison, les sels de N-méthyl benzimidazolium ont en solution aqueuse alcaline un comportement très différent de celui des sels de benzothiazolium et benzosélénazolium. Les hydroxydes d'ammonium stables qui se forment dans ce milieu ont été isolés et étudiés.

Par contre, l'action des bases fortes en milieu anhydre provoque l'arrachement d'un proton du substituant porté par le carbone 2 et conduit à des résultats comparables à ceux qui ont été publiés pour les séries analogues. Les produits formés qui sont, suivant que le sel quaternaire initial est méthylé ou non, le carbène 4 ou l'énamine 5 ont été respectivement soit caractérisé, soit isolé et étudié.



4



5

Trois séries de sels quaternaires de N-phényl benzimidazolium (substituants R = H, CH₃, C₆H₅ sur le carbone 2) ont été préparées par deux voies classiques. Dans la deuxième méthode, l'oxydation des benzimidazolines en sels quaternaires s'effectue avec libération d'un ion hydrure mis en évidence par sa fixation sur une autre molécule.

L'étude de l'oxydation et de la réduction de ces sels quaternaires nous a également amené à décrire quelques produits nouveaux.

L'étude des sels de N-phényl benzimidazolium a montré qu'ils étaient beaucoup plus réactifs que leurs homologues N-méthylés.

Les produits correspondants à 4 et 5 dans cette série ont été obtenus avec des rendements importants et leur stabilité a permis d'en faire une étude plus approfondie.

L'obtention d'énamines 5, stables ici à l'état monomère contrairement à d'autres séries benzazoliques où elles se dimérisent facilement, ouvre une voie de synthèse importante pour la préparation de sels quaternaires de benzimidazolium diversement substitués en 2.

A partir du sel de diphenyl-1,3,benzimidazolium, nous avons pu préparer par action de la pipéridine en milieu anhydre, un dérivé de structure 1. L'étude de cette diphenyl-1,3 pipéridino-2 benzimidazoline montre la labilité de cette classe de composés, déjà mise en évidence par les essais de formation directe ou de synthèse réalisés précédemment en série N-méthylée.

L'existence d'un carbinol de même structure (B = OH) est donc difficilement vérifiable bien que l'on admette généralement que la formation de ce composé constitue le stade intermédiaire de la réaction d'ouverture de l'hétérocycle.

La série des sels N-phénylés semble enfin la plus propice à la comparaison effectuée avec les autres séries puisque le passage à des substituants N-aroylés entraîne un comportement différent du sel quaternaire comme l'ont montré plusieurs études récentes.

Académie de Paris

UNIVERSITÉ de PARIS VI

11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . D'ÉTAT

THÈSE DE : . . . SCIENCES PHYSIQUES

NOM : . Monsieur . BOURSON

Prénoms : . Jean

né le 26 . Juillet 19. 38 à . . . Creil Dép^t : . Oise

1^{ère} THÈSE : . " . . Action des bases sur certains sels de benzimidazolium.

2^e THÈSE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le . . . 12 Juillet . . 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A.P.", written over a horizontal line.

